

| L Number | Hits | Search Text | DB | Time stamp |
|----------|------|---|--------------------|---------------------|
| 1 | 654 | ((524/162) or (524/163) or (524/161) or (524/157)).CCLS. | USPAT; US-PGPUB | 2003/01/28 14:08 |
| 2 | 147 | ((524/162) or (524/163) or (524/161) or (524/157)).CCLS.) and polycarbonate\$ | USPAT; US-PGPUB | 2003/01/28 14:56 |
| 3 | 507 | ((524/162) or (524/163) or (524/161) or (524/157)).CCLS.) not (((524/162) or (524/163) or (524/161) or (524/157)).CCLS.) and polycarbonate\$) | USPAT; US-PGPUB | 2003/01/28 15:01 |
| 4 | 534 | (524/94).CCLS. | USPAT; US-PGPUB | 2003/01/28 15:01 |
| 5 | 168 | ((524/94).CCLS.) and polycarbonate\$ | USPAT; US-PGPUB | 2003/01/28 15:10 |
| 6 | 226 | (524/497).CCLS. | USPAT; US-PGPUB | 2003/01/28 15:10 |
| 7 | 38 | ((524/497).CCLS.) and polycarbonate\$ | USPAT; US-PGPUB | 2003/01/28 15:15 |
| 8 | 188 | ((524/497).CCLS.) not (((524/497).CCLS.) and polycarbonate\$) | USPAT; US-PGPUB | 2003/01/28 15:15 |

L22 ANSWER 26 OF 29 CA COPYRIGHT 2003 ACS
 AN 107:199570 CA
 TI Thermoplastic moldings with higher tracking current resistance
 IN Kirsch, Juergen; Peters, Horst; Baasch, Peter; Kress, Hans Juergen;
 Lindner, Christian
 PA Bayer A.-G., Fed. Rep. Ger.
 SO Ger. Offen., 8 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DT Patent
 LA German
 IC ICM **C08L069-00**

ICS C08L051-06; C08L025-00; C08L033-00; C08L027-18; C08L051-04;
 C08K003-22; C08K003-26; C08J003-20; B62D029-04

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|-------|--|------|----------|-----------------|----------|
| PI | DE 3544296 | A1 | 19870619 | DE 1985-3544296 | 19851214 |
| | EP 226127 | A2 | 19870624 | EP 1986-116799 | 19861203 |
| | EP 226127 | A3 | 19890705 | | |
| | R: DE, ES, FR, GB, IT, NL | | | | |
| | JP 62141060 | A2 | 19870624 | JP 1986-292669 | 19861210 |
| PRAI | DE 1985-3544296 | | 19851214 | | |
| AB | The title moldings contain a halogenated copolycarbonate, a graft copolymer based on an acrylate rubber, a thermoplastic copolymer, a C2F4 polymer in coagulated form with a graft copolymer, Sb or Bi compds., | | | | |
| TiO2, | and additives and exhibit good processability, flame resistance, surface elec. breakdown resistance, and surface quality. A blend contg. | | | | |
| a | copolycarbonate (from bisphenol A with 10% tetrabromobisphenol A) 70, | | | | |
| 60% | graft copolymer (prepd. from 40% 28:72 acrylonitrile-styrene mixt. and | | | | |
| | 0.5-.nu. particles of Bu acrylate copolymer contg. 0.1-.mu. butadiene polymer nucleus) 18, 28:72 acrylonitrile-styrene copolymer 12, C2F4 polymer (as coagulated mixt. with acrylonitrile-styrene Bu acrylate-butadiene graft copolymer) 1.0, Sb2O3 2.4, TiO2 7.0, and Loxiol | | | | |
| G | 47 (aliph. monocarboxylic ester contg. an av. of 39 C) 0.5 part gave moldings having good tracking current resistance, fire-resistance rating (UL 94) V-0 and V-1 in 2.5 and 2.0-mm thickness, resp., Vicat softening temp. 129.degree., notched impact strength 37.2 kJ/m2, and good surface properties. | | | | |
| ST | elec breakdown surface thermoplastic; tracking current resistance thermoplastic; fire resistance polycarbonate blend; bromobisphenol A polycarbonate blend; bisphenol A polycarbonate blend; polycarbonate tracking current resistance; acrylonitrile graft polymer blend; styrene graft polymer blend; acrylate graft polymer blend; butadiene graft polymer blend; polytetrafluoroethylene polycarbonate molding; graft copolymer blend polycarbonate ; antimony trioxide fireproofing thermoplastic; titania polycarbonate blend; impact strength polycarbonate blend | | | | |
| IT | Plastics, molded | | | | |
| | RL: USES (Uses) | | | | |
| | (polycarbonate blends, with resistance to tracking current and fire) | | | | |
| IT | Fireproofing agents | | | | |

(**polycarbonate**-graft copolymer blends contg., for moldings)

IT Fire-resistant materials
 (**polycarbonate**-graft copolymer blends, for moldings)

IT **Polycarbonates**, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (bromine-contg., blends contg., with resistance to tracking current
 and
 fire)

IT Electric breakdown
 (surface, **polycarbonate**-graft copolymer blends with
 resistance to, for moldings)

IT 30583-65-4
 RL: USES (Uses)
 (blends contg., with resistance to tracking current and fire)

IT 1304-76-3, Bismuth trioxide, uses and miscellaneous 1309-64-4, Antimony
 trioxide, uses and miscellaneous 18400-34-5, Bismuth carbonate
 95925-37-4
 RL: USES (Uses)
 (fireproofing agents, for **polycarbonate** blends)

IT 27815-51-6, Carbonic acid-tetrabromobisphenol A copolymer 28774-93-8,
 Carbonic acid-tetrabromobisphenol A copolymer, sru
 RL: USES (Uses)
 (oligomeric, fireproofing agents, for **polycarbonate** blends)

IT **13463-67-7**, Titanium dioxide, properties
 RL: PRP (Properties)
 (**polycarbonate** blends contg., with resistance to tracking
 current and fire)

IT 9002-84-0, PTFE 9003-54-7, Acrylonitrile-styrene copolymer
 106901-71-7
 RL: USES (Uses)
 (**polycarbonate** blends, with resistance to tracking current
 and fire)

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl ungsschrift
⑪ DE 3544296 A1

⑳ Aktenz icken: P 35 44 296.4
㉔ Anmeldetag: 14. 12. 85
㉕ Offenlegungstag: 19. 6. 87

⑤① Int. Cl. 4:
C 08 L 69/00
C 08 L 51/06
C 08 L 25/00
C 08 L 33/00
C 08 L 27/18
C 08 L 51/04
C 08 K 3/22
C 08 K 3/26
C 08 J 3/20
B 62 D 29/04

DE 3544296 A1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Kirsch, Jürgen, Dipl.-Ing. Dr., 5000 Köln, DE; Peters,
Horst, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen, DE; Baasch,
Peter, 5060 Bergisch Gladbach, DE; Kreß,
Hans-Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE;
Lindner, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 5000 Köln, DE

DE 3544296 A1

⑤④ Thermoplastische Formmassen mit hoher Kriechstromfestigkeit

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formmas-
sen, enthaltend halogenierte Copolycarbonate, Pffropfpol-
ymerisate auf Basis eines Acrylatkautschuks, thermoplasti-
sche Copolymerisate, Tetrafluorethylenpolymerisate in
koagulierter Form mit Pffropfpolymerisaten, Metallverbin-
dungen aus Antimon oder Wismut und TiO_2 sowie gegebe-
nenfalls niedermolekulare, organische Halogenverbindun-
gen, Stabilisatoren, Fließmittel, Antistatika und/oder Ent-
formungsmittel, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser
Formmassen.

DE 3544296 A1

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend
 - A. 60 bis 85 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B + C, eines halogenhaltigen Copolycarbonats aus einem zweiwertigen Phenol und einem zw iwr tigen halogeniert n Phenol, wobei das Copolycarbonat 3—20 Gew.-% Halogen enthält,
 - B. 10 bis 30 Gew.-Teile, bezog n auf 100 Gew.-Teile A + B + C, eines Pfpfropfpolymerisats aus
 - B.1. 5 bis 90 Gew.-Teilen einer Mischung aus
 - B.1.1 50 bis 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methmethacrylat oder Mischun-
 - 10 gen daraus, und
 - B.1.2 50 bis 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen daraus, auf
 - B.2 95 bis 10 Gew.-Teile eines Acrylatkautschuks mit einer Glastemperatur $T_G \leq 10^\circ\text{C}$,
 - C. 5 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile aus A + B + C, eines thermoplastischen Copolymeri-
 - 15 sats aus
 - C.1 50 bis 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat oder Mischun-
 - gen daraus, und
 - C.2 50 bis 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Malein-
 - imid oder Mischungen daraus,
 - 20 D. 0,05 bis 2,0 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile aus A + B + C, eines Tetrafluorethylenpolymerisats mit mittleren Teilchengrößen von 0,05 bis 20 μm und einer Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 , wobei die Kompo-
 - nente D in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate D mit Emulsionen von maximal 4 Gew.-Teilen, mindestens jedoch 0,1 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Summe der Komponenten A + B + C, an Pfpfropfpolymerisaten
 - 25 E. aus 5 bis 90 Gew.-Teilen einer Mischung aus
 - E.1.1 50 bis 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat oder Mischun-
 - gen daraus und
 - 8 E.1.2 50 bis 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen daraus, auf
 - 30 E.2 95 bis 10 Gew.-Teile eines Kautschuks mit einer Glastemperatur $T_G \leq 10^\circ\text{C}$, eingesetzt wird, und wobei das Gewichtsverhältnis Pfpfropfpolymerisat E zum Tetrafluorethylenpolymerisat D zwischen 95 : 5 und 60 : 40 liegt,
 - F. 1 bis 5 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B + C, Antimontrioxid, Antimoncarbonat, Wismut-
 - trioxid, oder Wismutcarbonat und
 - 35 G. 4 bis 12 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B + C, Titandioxid und gegebenenfalls
 - H, bis zu 15 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B + C, einer niedermolekularen, organischen Halogenverbindung, wobei der Halogengehalt, resultierend aus den Komponenten A + H, jedoch 20 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der Komponenten A + H, nicht übersteigt.
 2. Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponente D in Mengen von
 - 40 0,1—1,0 Gew.-Teilen enthalten.
 3. Formmassen gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B aus 30 bis 80 Gew.-Teilen B.1. und 70 bis 20 Gew.-Teilen B.2. zusammengesetzt ist.
 4. Formmassen gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente E aus 30 bis 80 Gew.-Teilen E.1 und 70 bis 20 Gew.-Teilen E.2 zusammengesetzt sind.
 - 45 5. Formmassen gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponente F in Mengen von 2 bis 4 Gew.-Teilen enthalten.
 6. Formmassen gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponente G in Mengen von 5 bis 10 Gew.-Teilen enthalten.
 7. Formmassen gemäß Ansprüchen 1 bis 6, bestehend aus den Komponenten A bis G und gegebenenfalls H und zusätzlich mindestens einem Zusatz, ausgewählt aus der Gruppe der Stabilisatoren, Fließmittel, Antistatika und/oder Entformungsmittel.
 - 50 8. Verfahren zur Herstellung der Formmassen der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A bis G und gegebenenfalls H in bekannter Weise vermischt und danach bei Temperaturen von 200 bis 330°C in gebräuchlichen Aggregaten schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente D nur in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente E eingesetzt wird.
 - 55 9. Verfahren zur Herstellung der Formmassen des Anspruchs 7 gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen Zusatz, ausgewählt aus der Gruppe der Stabilisatoren, Fließmittel, Antistatika und Entformungsmittel einbezieht.

Beschreibung

60 Aus der DE-OS 33 22 260 sind flammwidrige thermoplastische Formmassen bekannt, auf Basis von Polycarbonaten, SAN-Pfpfropfpolymerisaten, thermoplastischen Polym risaten, Halogenverbindungen, Antimon und feinteiligem T trafluorethylenpolymerisat wobei die Einarbeitung des Tetrafluorethylenpolymerisats über Mischungen mit Emulsionen der SAN-Pfpfropfpolymerisate und gegebenenfalls thermoplastischen Polymerisate durch

65 Koagulation erfolgt. Dabei ist das Gewichtsverhältnis von Pfpfropfpolymerisat und gegebenenfalls thermoplastischem Polymerisat zu Tetrafluorethylenpolymerisat zwischen 99,9 zu 0,1 und 80 und 20. Als Basis für die SAN-Pfpfropfpolym risat können sowohl Dienkautschuke als auch Alkylacrylatkautschuke mit einer mittleren

Teilchengröße von 0,1 bis 2 µm dienen. Die Formmassen zeichnen sich neben der Flammwidrigkeit durch verbesserte thermoplastische Verarbeitbarkeit aus. Die Formmassen können Ruß enthalten (siehe Beispiel der DE-OS 33 22 260).

Bekannt ist außerdem, daß der Zusatz von TiO_2 zu Polycarbonaten in Mengen von 10 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf Gemisch, deren Kriechstromfestigkeit verbessert (DE-OS 23 15 887).

Bekannt ist auch, die Kriechstromfestigkeit von Polycarbonaten durch den kombinierten Zusatz von Cristoballit und inerten Pigmenten zu verbessern, wobei an Pigmenten 2 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf Polycarbonat, eingesetzt werden (siehe DE-OS 23 24 427).

Gemäß DE-OS 23 27 014 werden Quarzmineral- und TiO_2 -haltigen kriechstromfesten Polycarbonatformmassen noch zusätzlich Alkoxysilangruppen- oder Acyloxysilangruppen-haltige, Epoxydgruppen-haltige Vinylpolymerisate zur Verhinderung eines Verlustes an mechanischen Eigenschaften der füllstoffhaltigen, kriechstromfesten Polycarbonate zugegeben.

Aus der DE-OS 23 45 799 sind kriechstromfeste Polycarbonatformmassen bekannt, die einen Gehalt von 0,05 bis 10 Gew.-% an Oxidations- und/oder Verbrennungskatalysatoren enthalten. Als solche sind spezielle Metalle und/oder deren Oxide geeignet. Als Trägermaterial für die dem Polycarbonat zuzusetzenden Verbrennungskatalysatoren kann auch TiO_2 dienen. Die Mengenverhältnisse Katalysator zu Träger liegen zwischen 1 : 1 und 1 : 100.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind thermoplastische Formmassen enthaltend
A. 60 bis 85 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B + C eines halogenhaltigen Copolycarbonats aus einem zweiwertigen Phenol und einem zweiwertigen halogenierten, vorzugsweise bromierten Phenol, wobei das Copolycarbonat 3—20 Gew.-% Halogen, insbesondere in Form von einkondensierten, halogenierten Diphenolen enthält,

B. 10 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B + C eines Pfpolymerisats aus

B.1. 5 bis 90 Gew.-Teilen, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teilen, einer Mischung aus

B.1.1 50 bis 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methmethacrylat oder Mischungen daraus, und

B.1.2 50 bis 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen daraus, auf

B.2 95 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-Teile, eines Acrylatkautschuks mit einer Glasstemperatur $T_g \leq 10^\circ\text{C}$,

C. 5 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile aus A + B + C, eines thermoplastischen Copolymerisats aus C.1 50 bis 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus, und

C.2 50 bis 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen daraus,

D. 0,05 bis 2,0 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 1,0 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile aus A + B + C, eines Tetrafluorethylenpolymerisats mit mittleren Teilchengrößen von 0,05 bis 20 µm und einer Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³, wobei die Komponente D in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate D mit Emulsionen von maximal 4 Gew.-Teilen, mindestens jedoch 0,1 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Summe der Komponenten A + B + C, an Pfpolymerisaten

E. aus 5 bis 90 Gew.-Teilen, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teilen, einer Mischung aus

E.1.1 50 bis 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus und

E.1.2 50 bis 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen daraus, auf

E.2 95 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-Teile, eines Kautschuks mit einer Glasstemperatur $T_g \leq 10^\circ\text{C}$,

eingesetzt wird, und wobei das Gewichtsverhältnis Pfpolymerisat E zum Tetrafluorethylenpolymerisat D zwischen 95 : 5 und 60 : 40 liegt,

F. 1 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B + C, Antimontrioxid, Antimoncarbonat, Wismuttrioxid, oder Wismutcarbonat und

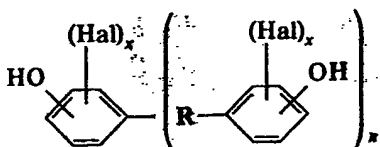
G. 4 bis 12 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B + C, Titandioxid und gegebenenfalls

H. bis zu 15 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B + C, einer niedermolekularen, organischen Halogenverbindung, vorzugsweise einer Bromverbindung, wobei der Halogengehalt, resultierend aus den Komponenten A + H, jedoch 20 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der Komponenten A + H nicht übersteigt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zusätzlich für thermoplastische Polycarbonate oder Pfpolymerisate bekannte Zusätze wie Stabilisatoren, Fließmittel, Antistatika und/oder Entformungsmittel in wirksamen Mengen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine Kombination von hoher Flammwidrigkeit, Kriechstromfestigkeit, thermischer Belastbarkeit sowie guter Verarbeitbarkeit aus. Formkörper aus diesen Formmassen besitzen nach Kriechstrombelastung eine akzeptable Oberflächenqualität.

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Copolycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenol der Formel (I)



(I)

worin R eine Einfachbindung, ein C₁—C₅-Alkyl, ein C₂—C₅-Alkyliden, ein C₅—C₆-Cycloalkyliden, —S— oder —SO₂—, Hal, Chlor oder Brom, x 0, 1 oder 2 und "n" 1 oder null sind, wobei das Copolycarbonat gemäß Komponente A 3—20 Gew.-% Halogen, insbesondere Brom, in Form von einkondensierten halogenierten Diphenolen enthält.

Die Diphenole der Formel (I) sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Die Herstellung der erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate gemäß Komponente A ist literaturbekannt und kann beispielsweise mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate gemäß Komponente A haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (\bar{M}_w , gemessen beispielsweise durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000—200 000, vorzugsweise von 20 000—80 000.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate gemäß Komponente A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05—2,0 Mol.-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Bevorzugte Copolycarbonate sind Copolycarbonate auf Basis von Bisphenol A mit bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Diphenole, an Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Zur Herstellung der Pffropfpolymerisate gemäß Komponente B geeignete Alkylacrylatkautschuke sind solche auf der Basis von C₁—C₆-Alkylacrylaten, insbesondere Ethyl-, Butyl-, Ethylhexylacrylat. Diese Alkylacrylatkautschuke können gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Kautschukgewicht, Monomere, wie Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol, Methylmethacrylat und/oder Vinylether copolymerisiert enthalten.

Diese Alkylacrylatkautschuke können weiterhin kleinere Mengen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf Kautschukgewicht, vernetzend wirkender, ethylenisch ungesättigter Monomere enthalten. Solche Vernetzer sind z. B. Alkylendioldi-(meth)-acrylate, Polyesterdi-(meth)-acrylate, Divinylbenzol, Tri-Vinylbenzol, Triallylcyanurat, Allyl-(meth)-acrylat, Butadien oder Isopren. Solche Alkylacrylate sind bekannt.

Die Kautschuke liegen in den Pffropfpolymerisaten B in Form wenigstens partiell vernetzter Teilchen einer mittleren Teilchengröße von 0,09 bis 5 µm, insbesondere 0,1 bis 1 µm vor. Die Pffropfpolymerisate B werden durch radikalische Pffropfcopolymerisation der eingangs definierten Monomergemische aus B.1.1 und B.1.2 in Gegenwart der zu pffropfenden Alkylacrylatkautschuke B.2 hergestellt und sind durchweg bekannt. Bevorzugte Herstellungsverfahren für die Pffropfpolymerisate B sind Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Als kernsubstituierte Styrole seien Halogenstyrole und p-Methylstyrol erwähnt.

Acrylatkautschuke als Pffropfundlage können auch Produkte sein, die einen vernetzten Dienkautschuk aus einem oder mehreren konjugierten Dienen, wie Polybutadien oder ein Copolymerisat eines konjugierten Diens mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer, wie Styrol und/oder Acrylnitril, als Kern enthalten.

Bevorzugte Copolymerisate gemäß Komponente C sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol, α-Methylstyrol, Halogenstyrol gemäß C.1 mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid gemäß C.2.

Copolymerisate gemäß Komponente C entstehen häufig bei der Pffropfpolymerisation zur Herstellung der Komponente B als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepffropft werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzende Menge an Copolymerisat C von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Teile aus A + B + C, bezieht diese Nebenprodukte der Pffropfpolymerisation nicht mit ein.

Die Copolymerisate gemäß Komponente C sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerisate C sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α-Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat oder aus Styrol und α-Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Gewichtsverhältnisse im thermoplastischen Copolymerisat C sind 60 bis 80 Gew.-% C.1. und 40 bis 20 Gew.-% C.2.

Die Copolymerisate gemäß Komponente C sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die Copolymerisate gemäß Komponente C besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Die erfindungsgemäß geeigneten Tetrafluorethylenpolymerisate gemäß Komponente D sind Polymere mit Fluorgehalten von 65 bis 76 Gew.-%. Beispiele sind Polytetrafluorethylen, Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit geringen Mengen fluorfreier copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere.

Diese Polymerisate sind bekannt. Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wässrigem Medium mit einem freien Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat bei Drücken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C (US-Patent 23 93 967).

Die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Tetrafluorethylenpolymerisate liegt im Bereich von 0,05 bis 20 µm und die Dichte im Bereich von 1,2 bis 1,9 g/cm³.

Durch den Zusatz von Tetrafluorethylenpolymerisat wird insbesondere das Abtropfen der Formmassen während des Brandvorganges reduziert oder ganz verhindert. Durch die Art der Einarbeitung der Tetrafluorethylenpolymerisate wird verhindert, daß die aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellten Formkörper mangelhafte Oberflächen, beispielsweise Mikrorisse oder Schlieren haben. Außerdem wird durch den Zusatz des feinteiligen Polytetrafluorethylens eine hohe Flammwidrigkeit und Kriechstromfestigkeit erreicht, wenn der Gesamtgehalt an Tetrafluorethylenpolymerisat beziehungsweise Halogen in den angegebenen Grenzen gehalten wird.

Zur Herstellung einer entsprechenden Mischung wird zuerst eine wässrige Emulsion (Latex) eines Pflropfpolymerisates E mit mittleren Latexteilchengrößen von 0,1 bis 2 µm, insbesondere 0,2 bis 0,6 µm, mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisats in Wasser mit mittleren Teilchengrößen von 0,05 bis 20 µm, insbesondere von 0,08 bis 10 µm vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%. Die Emulsionen der Pflropfpolymerisate E besitzen Feststoffgehalte von 25 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 45 Gew.-%.

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pflropfpolymerisat E zum Tetrafluorethylenpolymerisat D zwischen 95 : 5 und 60 : 40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknung, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma Du Pont als Teflon® 30 N angeboten.

Bezüglich der schwierigen Verarbeitung von Polytetrafluorethylenen sei noch auf FR-PS 14 12 767 verwiesen, bezüglich der Einarbeitung von Polytetrafluorethylenen in Thermoplaste, wie aromatische Polycarbonate oder Polymerisate von ungesättigten Monomeren, sei noch auf US-Patent 32 94 871 hingewiesen sowie auf US-Patent 30 05 795, insbesondere Spalten 3/4, wo Fällung und Koagulation erwähnt sind.

Zur Herstellung der Pflropfpolymerisate gemäß Komponente E geeignete Kautschuke sind insbesondere Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymerisate mit bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Kautschukgewicht, eines niederen Alkylesters von Acryl- oder Methacrylsäure (beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat oder Ethylmethylacrylat). Weitere geeignete Kautschuke sind beispielsweise Polyisopren oder Polychloropren. Geeignet sind weiterhin Alkylacrylatkautschuke auf der Basis von C₁–C₈-Alkylacrylaten, insbesondere Ethyl-, Butyl-, Ethylhexylacrylat. Diese Alkylacrylatkautschuke können gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Kautschukgewicht, Monomere, wie Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol, Methylmethacrylat und/oder Vinyl-ether copolymerisiert enthalten.

Diese Alkylacrylatkautschuke können weiterhin kleinere Mengen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf Kautschukgewicht, vernetzend wirkender ethylenisch ungesättigter Monomere enthalten. Solche Vernetzer sind z. B. Alkylendioldi-(meth)-acrylate, Polyesterdi-(meth)-acrylate, Divinylbenzol, Tri-Vinylbenzol, Triallylcyanurat, Allyl-(meth)-acrylate, Butadien und Isopren. Solche Alkylacrylate sind bekannt. Acrylatkautschuke als Pflropfundlage können auch Produkte sein, die einen vernetzten Dienkautschuk aus einem oder mehreren konjugierten Dienen, wie Polybutadien oder ein Copolymerisat eines konjugierten Dien mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer, wie Styrol und/oder Acrylnitril, als Kern enthalten. Andere geeignete Kautschuke sind z. B. EPDM-Kautschuke, also Kautschuke aus Ethylen, Propylen und einem unkonjugierten Dienmonomer.

Bevorzugte Kautschuke zur Herstellung der Pflropfpolymerisate E sind Dienmonomer- und Alkylacrylatkautschuke.

Die Kautschuke liegen in den Pflropfpolymerisaten E in Form wenigstens partiell vernetzter Teilchen einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 2,0 µm, insbesondere 0,2 bis 0,6 µm, vor.

Die Pflropfpolymerisate E werden durch radikalische Pflropfcopolymerisation der eingangs definierten Monomeregemische E.1.1 und E.1.2 in Gegenwart der zu pflropfenden Kautschuke E.2 hergestellt und sind durchweg bekannt. Bevorzugte Herstellungsverfahren für die Pflropfpolymerisate E sind die sogenannten ABS-Polymerisate. Als kernsubstituiertes Styrol sei p-Methylstyrol erwähnt.

Da der Einsatz der erfindungsgemäß zu verwendenden Pflropfpolymerisate E durch Vorabmischung ihrer Emulsion der Komponente D erfolgt, ist die Herstellung der Komponente E nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation am zweckmäßigsten.

Die synergistischen Komponenten F, Antimon- oder Wismuttrioxid bzw. -carbonat, werden vorzugsweise als feinteilige Pulver zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmasse verwendet; als alternatives Verfahren können auch Sb₂O₃-Dispersionen mit Emulsionen der Pflropfpolymerisate E abgemischt und gemeinsam durch Koagulation aufgearbeitet werden; solche Konzentrate eignen sich dann besonders gut zur Flammwidrigkeitsausrüstung von Thermoplasten (vergl. Europäische Patentschrift 1 913).

Als TiO₂ wird ein hydrophobes und gegenüber hochmolekularen, aromatischen Polycarbonat ein inertes Pulver eingesetzt. Falls erforderlich, können diese Materialien, was man in bekannter Weise erreicht, z. B. durch Belegen der Pigmentoberfläche mit hydrophoben Kunststoffen oder mit langkettigen Fettsäuren, hydrophobiert werden.

Erfindungsgemäß geeignete niedermolekulare, organische Halogenverbindungen gemäß Komponente H sind im Prinzip alle, die bei der Herstellung und Verarbeitung der erfindungsgemäßen Formmassen nicht flüchtig und thermisch stabil sind, d. h. dabei kein Halogen abspalten und somit im Brandfall ihre Flammenschutzwirkung ausüben können. Insbesondere sind geeignet Decabromdiphenylether, Octabromdiphenyl, Octabromdiphenylether und Tribrometrachlortoluol, ferner oligomere Bromverbindungen wie beispielsweise Oligocarbonat auf Basis Tetrabrombisphenol A.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A, B, C, D, E, F, G und gegebenenfalls H sowie gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen, wie Stabilisatoren, Fließmitteln, Antistatika und/oder Entformungsmitteln, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 330°C in üblichen Aggregaten, wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei erfindungsgemäß die Komponente D nur in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung mit der Komponente E eingesetzt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A, B, C, D, E, F, G und gegebenenfalls H, Stabilisatoren, Fließmitteln, Antistatika und/oder Entformungsmitteln, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Komponenten A, B, C, D, E, F, G und gegebenenfalls H, Stabilisatoren, Fließmittel, Antistatika und/oder Entformungsmittel nach erfolgter Vermischung bei Temperaturen von 200–330°C in gebräuchlichen Aggregaten schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente D nur in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente E eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art (z. B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer) oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden insbesondere auf dem Gebiet der Elektrotechnik, z. B. für Schalterblenden, Steckdosen, Steckerleisten und Schaltkästen eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Teilchengröße bedeutet immer mittlere Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugmessungen nach W. Scholtan et al., Kolloid-Z und Z. Polymere 250 (1972, Seiten 782–796).

Beispiele

Eingesetzte Legierungskomponenten

A. Ein Copolycarbonat, bestehend auf Basis von Bisphenol A mit 10 Gew.-% Tetrabrombisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,284, gemessen in CH_2Cl_2 bei 25% und einer Konzentration von 0,5 g/l; Gehalt an Brom: ca. 5 Gew.-%.

B. SAN-Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-Gemisch (im Gewichtsverhältnis von 72 : 28) auf 60% teilchenförmigen Polybutylacrylatkautschuk, einer mittleren Teilchengröße (d_{50}) von 0,5 μm , der einen Butadienkern von 0,1 μm enthält, hergestellt durch Emulsionspolymerisation gemäß DE-OS 22 59 564.

C. Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol-Acrylnitril-Verhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von $[\eta] = 0,55 \text{ dl/g}$ (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

D. Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einem SAN-Pfropfpolymerisat und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser; Gehalt an Tetrafluorethylenpolymerisat in der Mischung: 10 Gew.-%, bezogen auf Mischung PTFE-SAN-Pfropfpolymerisat. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60%; die Teilchengröße liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm .

Herstellung von D: Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisates wurde mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisat E vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85–95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4–5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

E. SAN-Pfropfpolymerisat von 50 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-Gemisch (im Gewichtsverhältnis von 72 : 28) auf 50 Gew.-% teilchenförmiges Polybutadien mit einer mittleren Teilchengröße (d_{50}) von 0,4 μm , erhalten durch Emulsionspolymerisation.

F. Sb_2O_3

G. TiO_2

H. Tetrabrombisphenol-A-Oligocarbonat mit Phenyl-Endgruppen und einem Bromgehalt von 52 Gew.-%.

I. Monocarbonsäureester (rein aliphatisch) mit einer Durchschnittskettenlänge von 39 C-Atomen (Loxiol G 47).

Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen:

Die Compoundierung der Komponenten A bis G und gegebenenfalls H erfolgte auf einem Doppelwellenextruder (Werner und Pfleiderer) vom Typ ZSK 53 bei einer Temperatur von 230°C.

Die Herstellung von Formkörpern erfolgte, soweit nicht anders angegeben, auf einer Spritzgußmaschine bei 260°C.

Die Bestimmung der Kriechstromfestigkeit erfolgt gemäß DIN 53 480 gemäß Methode KC F an Platten der

Abmessungen 60 × 40 × 2 mm, hergestellt bei 250°C, wobei zwischen 2 Elektroden bei einer Spannung von 375 V eine Prüflösung ohne Entspannungszusatz getropft wird. Die Prüfung gilt als bestanden, wenn 5mal nach 101 Tropfen sich kein Kriechweg ausbildet und der Prüfling nicht brennt.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgte in Anlehnung an DIN 53 453/ISO R 179 an Stäben der Abmessung 50 × 6 × 4 mm, wobei die Stäbe mit einer V-förmigen Kerbe der Kerbtiefe 2,7 mm versehen wurden.

Die Beurteilung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat erfolgte gemäß DIN 53 460.

Die Bestimmung der Formkörperoberfläche erfolgte an den Platten der Abmessung 60 × 40 × 2 mm, hergestellt bei 250°C nach Ausprüfung der Kriechstromfestigkeit gemäß KCF bei 375 V.

Das Brandverhalten der Proben wurde nach UL-Subj. 94 V in Prüfkörperdicken von 2,5 bzw. 2,0 bzw. 1,6 mm gemessen. Der UL-94-Test wird wie folgt durchgeführt:

Substanzproben werden zu Stäben der Abmessungen 127 × 127 × 2,5 bzw. 2,0 bzw. 1,6 mm geformt. Die Stäbe werden vertikal so montiert, daß die Unterseite des Probekörpers sich 305 mm über einem Streifen Verbandstoff befindet. Jeder Probestab wird einzeln mittels zweier aufeinanderfolgender Zündvorgänge von 10 s Dauer entzündet, die Brenneigenschaften nach dem Zündvorgang werden beobachtet und danach die Proben bewertet. Zum Entzünden der Probe wird ein Bunsenbrenner mit einer 10 mm (3,8 inch) hohen blauen Flamme von Erdgas mit einem Wärmeinhalt von $3,73 \times 10^4$ kJ/m³ (1.000 BUT per cubic foot) benutzt.

Die UL-94 V-O-Klassifizierung umfaßt die nachstehend beschriebenen Eigenschaften von Materialien, die gemäß der UL-94-Vorschrift geprüft wurden. Die Polycarbonatformmassen in dieser Klasse enthalten keine Proben, die länger als 10 s nach jeder Einwirkung der Testflamme brennen, sie zeigen keine Gesamtflamzeit von mehr als 50 s bei der zweimaligen Flammwirkung auf jeden Probensatz; sie enthalten keine Proben, die vollständig bis hinauf zu der am oberen Ende der Probe befestigten Halteklammer abbrennen; sie weisen keine Proben auf, die die unterhalb der Probe angeordnete Watte durch brennende Tropfen oder Teilchen entzünden; sie enthalten auch keine Proben, die länger als 30 s nach Entfernen der Testflamme glimmen.

Andere UL-94-Klassifizierungen bezeichnen Proben, die weniger flammwidrig und selbstverlöschend sind und die flammende Tropfen und Teilchen abgeben. Diese Klassifizierungen werden mit UL-94 V-1 und V-2 bezeichnet. "n. b." heißt "nicht bestanden" und ist die Klassifizierung von Proben, die eine Nachbrennzeit von ≤ 30 s aufweisen.

Die Bestimmung der Glühdrahtbeständigkeit bei einer Glühdrahttemperatur von 960°C erfolgte gemäß EDF-Norm AH 60 E 01 an Platten der Abmessung 60 × 90 × 3 mm bzw. 60 × 90 × 2 mm.

Um die Prüfung zu bestehen, darf die Probe nicht vollständig verbrennen, nicht länger als 5 s weiterbrennen. Außerdem dürfen keine brennenden oder glühenden Teilchen auftreten. Der Versuch muß dabei 5 mal durchgeführt werden.

| | erfindungsgemäße Versuche | | | | Vergleichsversuche | | | |
|--|---------------------------|-------|-------|-------|--------------------|-------|-------|-------|
| A (Gew.-Tle.) | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| B (Gew.-Tle.) | 18 | 15 | 15 | 18 | | 15 | 15 | 18 |
| C (Gew.-Tle.) | 12 | 15 | 15 | 12 | 12 | 15 | 15 | 12 |
| D (Gew.-Tle.) | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 2,0 | 1,0 | 1,0 | | |
| E (Gew.-Tle.) | | | | | 18 | | | |
| F (Gew.-Tle.) | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| G (Gew.-Tle.) | 7,0 | 8,0 | 6,0 | 8,0 | 8,0 | 2,0 | 7,0 | 7,0 |
| H (Gew.-Tle.) | | | | 2,0 | | | | |
| J (Gew.-Tle.) | 0,5 | 0,5 | | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Kriechstromfestigkeit | best. | best. | best. | best. | n. b. | n. b. | n. b. | n. b. |
| UL-94 V 2,5 mm | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | | | V-2 | V-2 |
| 2,0 mm | V-1 | | | | | | | |
| 1,6 mm | | | | | V-0 | | | |
| Glühdraht 960°C (3,0 mm) | best. | best. | best. | | | | | |
| (2,0 mm) | | | | best. | | | | |
| Vicat-B 120 (°C) | 129 | 129 | 127 | 128 | | | 132 | 129 |
| Kerbschlagzähigkeit (kJ/m ²) | 37,2 | 30,7 | 30 | | | | 17,5 | 37,2 |
| Oberflächenbeschaffenheit | + | + | + | + | - | - | - | - |

best. = bestanden

n. b. = nicht bestanden

+

= Oberfläche geringfügig angegriffen

- = Oberfläche stark angegriffen

In allen Versuchseinstellungen sind 0,2 Gew.-Teile bezogen auf 100 Teile A + B + C an Pentaerythrit-tetrasterat enthalten.

Wouldn't make good 103
with this
or sulfonate salt
unexpectedly improves
impact & reflectance

L24 ANSWER 140 OF 145 CA COPYRIGHT 2003 ACS
AN 100:86716 CA
TI Opaque **polycarbonate** compositions
PA Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
CODEN: JKXXAF
DT Patent
LA Japanese
IC **C08L069-00**; C08K003-22
ICI C08L069-00, C08L051-06, C08L023-16, C08L033-04
CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
Section cross-reference(s): 39

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|---------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI | JP 58147450 | A2 | 19830902 | JP 1982-30050 | 19820226 |
| PRAI | JP 1982-30050 | | 19820226 | | |

AB Tough, heat-resistant, dimensionally stable opaque white resin comps. having excellent hiding power, useful in liq. crystal displays and other indicators, comprise arom. **polycarbonates** 98-50, elastomers comprising acrylic polymers and/or ethylene-.alpha. olefin copolymers (50-95 mol% C2H4) optionally grafted with .ltoreq.1.5% unsatd. carboxyl comps. 1-20, optional arom. polyester resins .ltoreq.40, and TiO2 0.5-30% (based on resins). Thus, Novarex 7025A (I) [65988-07-0] **polycarbonate** resin 80, ethylene-butene copolymer rubber grafted with 0.37% maleic anhydride 3, Acryloid KM-330 acrylic polymer rubber 7, and rutile 10 parts were mixed, pelletized, and injection molded into test plates 0.125 in. thick, which had Izod impact strength 90 kg-cm/cm and JIS Z 8722 color parameters L 96.5, a 0.115, and b 0.60, compared with 9 kg-cm/cm, 95.2, 0.114, and 2.70, resp., for plates of I contg. 10% TiO2.

ST white **polycarbonate** rubber blend; elastomer **polycarbonate** blend white; ethylene olefin rubber **polycarbonate** blend; acrylic polymer rubber **polycarbonate** blend; hiding power white **polycarbonate**; carboxyl grafted rubber **polycarbonate** blend; polyester **polycarbonate** rubber titania blend

IT Opaque materials (arom. **polycarbonate**-rubber blends with titania fillers, impact-resistant)

IT Plastics, molded
RL: USES (Uses) (arom. **polycarbonate**-rubber blends with titania fillers, tough, opaque)

IT Acrylic polymers, uses and miscellaneous
RL: USES (Uses) (rubber, arom. **polycarbonate** blends with titania fillers, tough, opaque)

IT Rubber, synthetic
RL: USES (Uses) (Bu acrylate-diallyl maleate-Me methacrylate-tetramethylene diacrylate, arom. **polycarbonate** blends with titania fillers, tough, opaque)

IT Rubber, synthetic
RL: USES (Uses)

(acrylic, arom. **polycarbonate** blends with titania fillers, tough, opaque)

IT Polyesters, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (arom., blends with arom. **polycarbonates**, rubbers and titania fillers, tough, opaque)

IT **Polycarbonates**
 RL: USES (Uses)
 (arom., rubber blends with titania fillers, tough, opaque)

IT Rubber, synthetic
 RL: USES (Uses)
 (butene-ethylene, maleic anhydride-grafted, arom. **polycarbonate** blends with titania fillers, tough, opaque)

IT 25038-59-9, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (blends with arom. **polycarbonates**, rubber and titania fillers, tough, opaque)

IT 65988-07-0
 RL: USES (Uses)
 (elastomer blends with titania fillers, tough, opaque)

IT **1317-80-2**
 RL: USES (Uses)
 (fillers, for arom. **polycarbonate**-rubber blends, tough, opaque)

IT 63625-36-5
 RL: USES (Uses)
 (graft, rubber, arom. **polycarbonate** blends with titania fillers, tough, opaque)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **58-147450**

(43)Date of publication of application : **02.09.1983**

(51)Int. CI.

C08L 69/00
C08K 3/22
// (C08L 69/00
C08L 51/06
C08L 23/16
C08L 33/04)

(21)Application number : **57-030050**

(22)Date of filing : **26.02.1982**

(71)Applicant : **MITSUBISHI CHEM IND LTD**

(72)Inventor : **MARUYAMA SEIICHIRO**
KAWASAKI HIROYUKI
HIDAKA RYOJI

(54) POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition capable of giving a snow-white molded article having excellent opacity without lowering the mechanical strength of the base resin, by compounding titanium dioxide to a mixture of an aromatic polycarbonate resin and a specific rubbery resin.

CONSTITUTION: The objective composition is prepared by compounding (A) 100pts.wt. of a resin mixture consisting of (a) 99W80wt% aromatic polycarbonate resin and (b) 1W20wt% rubbery resin selected from (i) an ethylene copolymer obtained by the copolymerization of 50W95mol% ethylene with 50W5mol% α -olefin, (ii) a modified ethylene copolymer obtained by the graft polymerization of the above ethylene copolymer with α -unsaturated carboxylic acid or its derivative, and (iii) an acrylic rubber, with (B) 0.5W30pts.wt. of titanium dioxide. The ethylene copolymer of the component (B) is preferably ethylene-butene-1 copolymer, ethylene-propylene copolymer, etc., and the modified copolymer is preferably the one modified with maleic anhydride, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—147450

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 69/00
C 08 K 3/22
// (C 08 L 69/00
51/06
23/16
33/04)

識別記号

庁内整理番号
6911—4 J
7342—4 J
—
7167—4 J
6609—4 J
7142—4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)9月2日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ ポリカーボネート樹脂組成物

⑯ 特 願 昭57—30050

⑰ 出 願 昭57(1982)2月26日

⑱ 発 明 者 丸山征一郎
北九州市八幡西区西曲里町2番
224号

⑲ 発 明 者 河崎博行
北九州市八幡西区皇后崎町10番

10号

⑳ 発 明 者 日高良二
北九州市八幡西区香月3512番地
の7

㉑ 出 願 人 三菱化成工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

ポリカーボネート樹脂組成物

2 特許請求の範囲

(1) ㉓ 芳香族ポリカーボネート樹脂 ㉔～
㉕の重量％、

㉖ ㉗ エチレン50～95モル％と炭素
数3以上の α -オレフィン50～5
モル％とを共重合させて得たエチレ
ン共重合体、

㉘ 該エチレン共重合体に α , β -不飽
和カルボン酸もしくはその誘導体を、
該エチレン共重合体に対し1.5重量
％以下グラフト重合させて得た変性
エチレン共重合体、および

㉙ アクリルゴム、

からなる群から選ばれたゴム状樹脂の1
種または2種以上1～20重量％からな
る樹脂混合物100重量部に対し、酸化
チタン0.5～30重量部を配合してなる

ポリカーボネート樹脂組成物。

(2) ㉚ 芳香族ポリカーボネート樹脂 ㉔～
㉕の重量％、

㉛ ㉜ エチレン50～95モル％と炭素
数3以上の α -オレフィン50～5
モル％とを共重合させて得たエチレ
ン共重合体、

㉝ 該エチレン共重合体に α , β -不飽
和カルボン酸もしくはその誘導体を、
該エチレン共重合体に対し1.5重量
％以下グラフト重合させて得た変性
エチレン共重合体、および

㉞ アクリルゴム、

からなる群から選ばれたゴム状樹脂の1
種または2種以上1～20重量％、

および

㉟ 芳香族ポリエステル樹脂1～40重量％
からなる樹脂混合物100重量部に対し、
酸化チタン0.5～30重量部を配合して
なるポリカーボネート樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明はポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。詳しくは、遮光性がすぐれた白色のポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。

ポリカーボネート樹脂は、機械的強度が大きく耐熱性がすぐれているので、エンジニアリングプラスチックの一つとして広く使用されている。特にシートとした場合、寸法安定性がよく、反りが少ないので、液晶表示板、各種計器パネルなどの用途で期待されている。

液晶表示板、計器パネル用などにおいては、遮光性がすぐれた白色であることが要求され、この要求には隠ぺい力がすぐれた白色顔料である酸化チタンを配合することが考えられる。

しかしながら、ポリカーボネート樹脂に遮光性を与えるのに十分な量の酸化チタンを配合して熔融成形すると、ポリカーボネート樹脂の分子量が著しく低下し、その結果耐衝撃性などの機械的強度が小さい成形品しか得ることができ

ず、また、着色を生じて黄色がかつた成形品しか得ることができない。

本発明者らは、遮光性および白度のすぐれたポリカーボネート樹脂組成物を得るべく鋭意研究を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂と特定の樹脂とからなる樹脂混合物に酸化チタンを配合するときは、遮光性を与えるのに十分な量の酸化チタンを使用しても、機械的強度の低下がなく、純白の成形品を得ることができることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は工業的価値の大きいポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とするものであり、その要旨とするところは、

⑧ 芳香族ポリカーボネート樹脂 79~80重量%

⑨ ① エチレン50~75モル%と炭素数3以上の α -オレフィン50~5モル%とを共重合させて得たエチレン共重合体、

② 該エチレン共重合体に α,β -不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を、該エチ

レン共重合体に対し1.5重量%以下グラフト重合させて得た変性エチレン共重合体、および

③ アクリルゴム、

からなる群から選ばれたゴム状樹脂の1種または2種以上1~20重量%からなる樹脂混合物100重量部に対し、酸化チタン0.5~30重量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる芳香族ポリカーボネート樹脂は、種々のジヒドロキシジアルキル化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法、またはジヒドロキシジアルキル化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法によつて得られる重合体または共重合体であり、代表的なものとしては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)から製造されたポリカーボネート樹脂があげられる。

上記ジヒドロキシジアルキル化合物としては、ビスフェノールAの他、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-第3ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアルキル)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアルキル)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,

3'-ジメチルジフエニルエーテル、のようなジヒドロキシジアリールエーテル類、 α, α' -ジヒドロキシジフエニルスルフィド、 α, α' -ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフエニルスルフィドのようなジヒドロキシジアリールスルフィド類、 α, α' -ジヒドロキシジフエニルスルホキシド、 α, α' -ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフエニルスルホキシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類、 α, α' -ジヒドロキシジフエニルスルホン、 α, α' -ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフエニルスルホンのようなジヒドロキシジアリールスルホン類等があげられる。

これらは単独でまたは2種以上混合して使用されるが、これらの他にヒドロキノン、レゾルシン、 α, α' -ジヒドロキシジフエニル等を混合して使用してもよい。

本発明で使用するエチレン50~95モル%と炭素数3以上の α -オレフィン50~5モル%とを共重合させて得たエチレン共重合体は、上記エチレンと α -オレフィンとを、例えば、

上記したようなエチレン共重合体としては、例えば、三井石油化学工業株式会社、タフマー A 4085、同 A 4090、同 A 20090 などのタフマー A シリーズ(エチレン-ブテン-1 共重合体)、タフマー P 0280、同 P 0480、同 P 0680、同 P 0880 などのタフマー P シリーズ(エチレン-プロピレン共重合体)などがあげられる。

また、上記エチレン共重合体に α, β -不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を、該エチレン共重合体に対し1.5重量%以下グラフト重合させて得た変性エチレン共重合体は、上記エチレン共重合体に α, β -不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を加え、通常150~300℃で熔融混練することによつてグラフト重合させて製造する。このグラフト重合に際しては、重合を効率よく生起させるために、 α, α' -ビス- σ -ブチルパーオキシ-p-ジイソブチルベンゼンのような有機過酸化物を、上記エチレン共重合体に対し0.001~0.05重量%程度用いて

チーグラナツタ系触媒、なかでもオキシ三塩化バナジウム、四塩化バナジウムのようなバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物を用いて共重合したものがあげられる。

炭素数3以上の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、デセン-1、 α -メチルブテン-1、 α -メチルペンテン-1などがあげられるが、プロピレン、ブテン-1またはその混合物が好ましい。

エチレンと上記 α -オレフィンとの好ましい共重合量は、エチレン80~95モル%、 α -オレフィン20~5モル%程度である。

本発明で使用するのに好適なエチレン共重合体は、結晶化度(ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス、第XVII巻(1955)、第17~26頁の記載に準じX線法で測定)が75%以下、好ましくは1~35%程度、メルトインデックス(ABTM D 1238 57Tに従い190℃で測定)が、0.01~50、好ましくは0.1~20程度のものである。

もよい。

α, β -不飽和カルボン酸もしくはその誘導体としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、あるいはこれらの酸の無水物、またはエステルなどをあげることができる。これらの中では無水マレイン酸が特に好ましい。

上記エチレン共重合体にグラフト重合させる α, β -不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の量は、1.5重量%以下、好ましくは1重量%以下である。この量が多すぎると変性エチレン共重合体が分解しやすくなり、成形時にガスを発生してシルバーストリークを生ずるなどの不都合を招くおそれがある。また、変性エチレン共重合体を用いると、エチレン共重合体を用いた場合に比し耐衝撃性の改善が認められるが、耐衝撃性の改善の効果からは、グラフト重合させる α, β -不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の量を0.05重量%以上、好ましくは0.1重量%以上とするのがよい。

アクリルゴムは、アクリル酸エステルの重合、またはそれを主体とする共重合により得られるゴム状弾性体であり、代表的なものとしては、ブチルアクリレートのようなアクリル酸エステルと、少量のブチレンジアクリレートのような架橋性モノマーを重合させて得た重合体に、メチルメタクリレートのようなグラフト重合性モノマーをグラフト重合させて得たゴム状の重合体があげられる。

上記アクリル酸エステルとしては、ブチルアクリレートの他に、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ヘキシルアクリレート、 γ -エチルヘキシルアクリレートなどがあげられる。また、架橋性モノマーとしては、ブチレンジアクリレートの他に、ブチレンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートのようなポリオールとアクリル酸またはメタクリル酸のエステル類、ジビニルベンゼン、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレートのようなビニル化合物、アリ

ルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート、モノアリルマレート、モノアリルフマレート、トリアリルシアヌレートのようなアリル化合物などがあげられる。

また、上記グラフト重合性モノマーとしては、メチルメタクリレートの他に、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、 γ -2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートのようなメタクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリルなどがあげられる。このグラフト重合性モノマーは、その一部を、上記アクリル酸エステルと架橋性モノマーとを重合させて重合体を製造する際に使用して共重合させることもできる。

上記したようなアクリルゴムは、例えば、鐘淵化学機製、カネエースPM、日立化成機製、バイタックスV-6401、三菱レイヨン機製、メタブレンW-300、同W-530、ローム・アンド・ハース社製、アクリロイドKM-323、

同330などとしても市販されている。

芳香族ポリエステル樹脂は、テレフタル酸またはそのジアルキルエステルと脂肪族グリコール類との重縮合反応によつて得られるポリアルキレンテレフタレートまたはこれを主体とする共重合体であり、代表的なものとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどがあげられる。

上記脂肪族グリコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどがあげられるが、これら脂肪族グリコール類と共に少量の他のジオール類または多価アルコール類、例えば脂肪族グリコール類に対して20重量%以下のシクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、キシリレングリコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、

2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどを混合して用いてもよい。

また、テレフタル酸またはそのジアルキルエステルと共に少量の他の二塩基酸、多塩基酸またはそのアルキルエステル、例えばテレフタル酸またはそのジアルキルエステルに対して20重量%以下のフタル酸、イソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、それらのアルキルエステルなどを混合して用いてもよい。

本発明で使用する酸化チタンはルチル形のものでアナーゼ形のものでよく、通常市販されている平均粒径が0.3~0.5 μ 程度のものがあげられるが、隠ぺい力が大きいルチル形のものを使用するのが好ましい。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、

① 芳香族ポリカーボネート樹脂 99~80重

量、好ましくは $9.8 \sim 9.5$ 重量%、

- ⑤ エチレン共重合体、変性エチレン共重合体およびアクリルゴムからなる群から選ばれたゴム状樹脂の1種または2種以上 $1 \sim 20$ 重量%、好ましくは $2 \sim 1.5$ 重量%、

からなる樹脂混合物、または

- ⑥ 芳香族ポリカーボネート樹脂 $9.8 \sim 5.0$ 重量%、好ましくは $8.5 \sim 5.5$ 重量%、
 ⑦ エチレン共重合体、変性エチレン共重合体、およびアクリルゴムからなる群から選ばれたゴム状樹脂の1種または2種以上 $1 \sim 20$ 重量%、好ましくは $2 \sim 1.5$ 重量%、
 ⑧ 芳香族ポリエステル樹脂 $1 \sim 40$ 重量%、好ましくは $5 \sim 3.8$ 重量%、

からなる樹脂混合物 100 重量部に対し、酸化チタン $0.5 \sim 30$ 重量部、好ましくは $0.8 \sim 2.5$ 重量部を配合したものである。

本発明の組成物において、ゴム状樹脂の量があまりに少ないと、耐衝撃性などの機械的性質のすぐれた成形品が得られなくなり、また、溶

融成形時に着色を生ずるようになる。逆にあまりに多いと、成形品の表面に剝離を生ずるなど成形品の表面状態を悪くするとか、耐熱性が悪くなり、成形品が黄色に着色するなどの不都合を招くおそれがある。

芳香族ポリエステル樹脂を配合すると、機械的性質および白度がよりすぐれた成形品を得ることができるが、あまりに少ないと配合した効果が期待できず、逆にあまりに多いと熔融成形時に変質して機械的性質の低下や着色を招くようになる。

酸化チタンの量はあまりに少ないと遮光性および白度が十分な製品が得られなくなる。逆にあまりに多いと、機械的性質がすぐれた成形品が得られなくなり、また、熔融成形時に着色を生ずるようになる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の調製は、最終成形品を製造するまでの任意の段階で、種々の手段によつて上記した成分を配合することによつて行うことができる。例えば、上記し

た成分を混合して押出機などを用いて熔融混練して押し出し、ペレット化する方法、上記した樹脂成分を熔融混練して押し出しペレット化した、最終成形品を製造するに際して酸化チタンを配合する方法、ポリカーボネート樹脂以外の上記樹脂と酸化チタンを熔融混練した後ポリカーボネート樹脂を配合する方法などがあげられるが、ポリカーボネート樹脂と酸化チタンとが直接接触する機会が少ない配合方法の方が、機械的性質のすぐれた成形品を得ることができるので、ポリカーボネート樹脂以外の樹脂と酸化チタンとを熔融混合後、ポリカーボネート樹脂と配合する方法が好ましい。

本発明の組成物は、押出、射出、圧縮などの各種成形法によつて種々の形状の物品に成形することができる。本発明の組成物から製造した成形品は、遮光性および白度がすぐれており、機械的性質がすぐれているので、電気、電子機器、自動車、航空機、その他の工業用、家庭用の用途、特に液晶表示板、計器パネル用などと

して有用である。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

また、アイゾッド衝撃強度はASTM D 256に従つて測定した値であり、色調は東洋理化学、測色色差計CH-G-H型を用い、JIS Z 8722に従いX、Y、Zを測定し $L=100\sqrt{Y}$ 、 $a=175(1.02X-Y)/\sqrt{Y}$ 、 $b=70(Y-0.8475Z)/\sqrt{Y}$ に従い計算したL、a、bを示した。

変性エチレン共重合体の製造例

結晶化度 20% 、メルトインデックス 3.6 でブテン-1含量 14 モル%のエチレン-ブテン-1共重合体(三井石油化学精製、タフマーA 20090)100部、少量のアセトンに溶解した α,α' -ビス- σ -ブチルパーオキシ-p-ジイソプロピルベンゼン 0.025 部および無水マ

レイン酸0.5部を、ヘンシエルミキサー中でブレンドし、このブレンド物を $\phi 40$ mm押出機を用いて230℃で熔融混練して押し出し、ペレット化して変性エチレン共重合体を得た。

このペレットの一部を粉砕し、未反応無水マレイン酸をアセトンで抽出し、プレス成形後赤外線スペクトルにより無水マレイン酸を定量したところ、0.37%の無水マレイン酸がグラフ重合していることが判明した。

実施例1および比較例1

平均分子量23,500のポリカーボネート(三菱化成工業(株)製、ノバレックス7025A)80部、上記製造例で製造した変性エチレン共重合体3部、アクリルゴム(ローム・アンド・ハース社製、アクリロイドKM-330)7部および酸化チタン(石原産業(株)製、ルチル型)10部をブレンドし、 $\phi 40$ mm押出機を用いて280℃で熔融混練して押し出してペレット化した。

このペレットを、3.6オンス射出成形機(東

芝機械(株)製、IS-75S型)と、直径50mm厚さ3mmの円板を成形する金型およびASTMで規定する試験片成形用金型を用い、樹脂温度280℃、金型温度80℃で成形を行った。

得られた成形品のアイゾッド衝撃強度および色調は下記表1に示す通りであつた。

なお比較のためポリカーボネート100部と酸化チタン10部をブレンドし、実施例1におけると同様にペレット化、成形して得た成形品の性質を併記する。

表 1

| | アイゾッド衝撃強度 ($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$) | | 色 調 | | |
|------|--|------|------|-------|------|
| | 1/8" | 1/2" | L 値 | a 値 | b 値 |
| | | | | | |
| 実施例1 | 90 | 30 | 96.5 | 0.115 | 0.60 |
| 比較例1 | 9 | 5 | 95.2 | 0.114 | 2.70 |

実施例2

実施例1で用いたのと同じポリカーボネート72部、アクリルゴム5部、酸化チタン10部と、極限粘度0.75のポリエチレンテレフタレート(三菱化成工業(株)製、ノバベツト1075B)20部、およびエチレン共重合体(三井石油化学(株)製、タフマーA 20090)3部をブレンドして押出機を用いて280℃で熔融混練して押し出しペレット化した。

このペレットを、実施例1におけると同様に射出成形を行った。

得られた成形品のアイゾッド衝撃強度は1/8"で67 $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ 、1/2"で23 $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ であり、色調はL値96.8、a値0.118、b値0.51であつた。

出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)

L24 ANSWER 98 OF 145 CA COPYRIGHT 2003 ACS

AN 124:58060 CA

TI Fire-resistant polymer compositions with good thermal stability, mechanical properties, whiteness, light reflectance, and appearance

IN Okuzono, Toshiaki

PA Mitsubishi Gas Chemical Co, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 11 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C08L101-00

ICS C08K003-22; C08K005-02; C08K005-49; C08K009-02; C08L009-00;
C08L033-12; C08L059-00; C08L067-02; **C08L069-00**; C08L071-12;
C08L077-00; C08L081-02

ICI C08L101-00, C08L083-05, C08L027-18

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|---------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI | JP 07258554 | A2 | 19951009 | JP 1994-57462 | 19940328 |
| PRAI | JP 1994-57462 | | 19940328 | | |

AB Title compns. comprise (A) 100 parts thermoplastic resins, (B) 0.001-10 parts organo H polysiloxanes, (C) 0.05-25 parts rutile-type TiO₂ [av. particle size (AP) 0.05-1.0 μ m] surface-treated with ≥ 1 compds. chosen from alumina hydrate and silicic acid hydrate, (D) 3-25 parts fireproofing agents, and (E) 0.01-3 parts PTFE [mol. wt. (MW) $\geq 1,000,000$; secondary particle size (SP) $\leq 50 \mu$ m]. The organo H polysiloxanes may be compds. chosen from $\text{RaHbSiO}(4-a-b)/2$ [R = monovalent hydrocarbyl (except aliph. unsatd. one); a = 1.00-2.10; b = 0.1-1.0; a + b = 2.00-2.67], $\text{A}(\text{SiHMeO})_n\text{B}$ (A, B = $\text{Me}_3\text{Si}-$, $\text{Me}_3\text{SiO}-$,

HSiMe_2- ,

$\text{HSiMe}_2\text{O}-$, n = 1-500), and $[\text{Si}(\text{OSiHMe}_2)_2\text{O}]_m$ (m = 26). Thus, a compn. contg. arom. **polycarbonate** 100, KF 99 0.5, Tipaque CR 90 (AP = 0.28 μ m) 10, tribromophenol-terminated tetrabromobisphenol A-based carbonate oligomer 7, and PTFE (MW = 2,000,000; av. SP = 35 μ m) 0.3 part was kneaded, pelletized, and injection-molded to give a test piece with fire resistance (UL-94) V-0, notched Izod impact strength 480 J/m, light reflectance 90%, and good hue and appearance.

ST fire resistance thermoplastic resin blend; polysiloxane thermoplastic resin blend; titanium oxide thermoplastic resin blend; PTFE thermoplastic resin blend

IT Polyphosphoric acids

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(esters with phenol and resorcinol; fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech. properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

IT Fireproofing agents

(fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech. properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

IT Polyamides, properties

Polycarbonates, properties

Polyesters, properties

Polyoxymethylenes, properties

Polyoxyphenylenes

Polythiophenylenes

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)

(fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech.

properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

IT Plastics
 RL: PRP (Properties)
 (fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech. properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

IT Siloxanes and Silicones, properties
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (Me hydrogen, fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech. properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

IT Polyesters, properties
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (arom., fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech. properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

IT **Polycarbonates**, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (bromine-contg., oligomeric, fireproofing agents; fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech. properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

IT Polyketones
 Polysulfones, properties
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (polyether-, fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech. properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

IT Polyethers, properties
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (polyketone-, fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech. properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

IT Polyethers, properties
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (polysulfone-, fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech. properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

IT 9003-56-9, Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (Denka ABS-GR 3500; fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech. properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

IT 26403-67-8, KF 99
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (KF 99; fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech. properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

IT 108-46-3D, Resorcinol, polyphosphates 108-95-2D, Phenol, polyphosphates 9002-84-0, PTFE **13463-67-7**, Tipaque CR 90, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech. properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

IT 9003-53-6, Polystyrene 9011-14-7, Poly(methyl methacrylate) 24968-12-5, Poly(butylene terephthalate) 25038-59-9, Poly(ethylene terephthalate), properties 26062-94-2, 1,4-Butanediol-terephthalic acid copolymer 106108-28-5D, Butylene-ethylene-styrene block copolymer, hydrogenated
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)
 (fire-resistant polymer blends with good thermal stability, mech. properties, whiteness, light reflectance, and appearance)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-258554

(43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08K 3/22
C08K 5/02
C08K 5/49
C08K 9/02
C08L 9/00
C08L 9/00
C08L 33/12
C08L 59/00
C08L 59/00
C08L 67/02
C08L 69/00
C08L 71/12
C08L 71/12
C08L 77/00
C08L 81/02
/(C08L101/00
C08L 83:05
C08L 27:18)

(21)Application number : 06-057462

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 28.03.1994

(72)Inventor : OKUZONO TOSHIKI

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin compsn. which is excellent in thermal stability and flowability in molding, flame retardance, dispersion of titanium oxide, whiteness, light-reflecting properties, mechanical strengths, and surface appearance.

CONSTITUTION: This resin compsn. comprises 100 pts.wt. thermoplastic resin, 0.001-10 pts.wt. polyorganohydrogensiloxane, 0.05-25 pts.wt. rutile-type titanium oxide having an average particle size of 0.05-1.0 μ m and surface-treated with at least either a hydrated alumina or a hydrated silicic acid, 3-25 pts.wt. flame retardant, and 0.01-3 pts.wt. polytetrafluoroethylene having a mol.wt. of 1,000,000 or higher and a secondary particle size of 50 μ m or lower.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

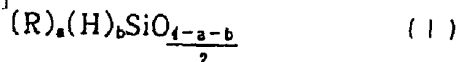
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The flame-retardant-resin constituent with which the crystalline form by which surface treatment was carried out with one or more sorts of compounds chosen from the hydrated alumina and the silicic-acid hydrate by 1.0 micrometers consists of a polytetrafluoroethylene 0.01 of 50 micrometers or less of diameters of an aggregated particle - the 3 weight sections with the thermoplastics 100 weight section, (B) polyorgano hydrogen siloxane 0.001 - 10 weight sections, the (C) mean particle diameter 0.05 the titanium oxide [of a rutile form] 0.05 - 25 weight sections, and (D) flame retarder 3 - 25 weight sections, and 1,000,000

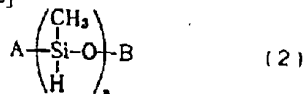
[Claim 2] The flame-retardant-resin constituent according to claim 1 which is a compound with which a polyorgano hydrogen siloxane is chosen from the composition unit of the following formula (1), (2), and (3).

[Formula 1]

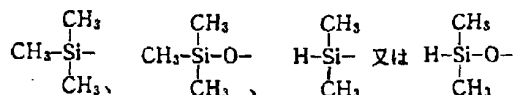


(式中、Rは脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基、aは1.00～2.10、bは0.1～1.0そしてa+b=2.00～2.67)

[Formula 2]

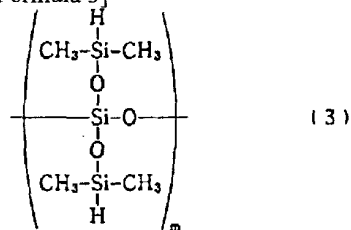


(式中、AおよびBは個々に、



から選ばれ、nは1～500の整数である。)

[Formula 3]



(式中、mは26である)

[Claim 3] The flame-retardant-resin constituent according to claim 1 with which titanium oxide is manufactured by the chlorine method.

[Claim 4] The resin constituent according to claim 1 whose flame retarders are the organic halogenated compound of 8% or more of halogen content, and one or more sorts of compounds chosen from the organophosphorus compound of 8% of phosphorus content with 300 or more molecular weight in 1000 or more molecular weight.

[Claim 5] The flame-retardant-resin constituent according to claim 1 whose thermoplastics is one or more sorts chosen from a polycarbonate, a polyphenylene ether, a polybutylene terephthalate, a polyethylene terephthalate, polyphenylene sulfide, a polyoxymethylene, a polyarylate, a polyamide, a polyether ether ketone, polyether sulphone, polymethylmethacrylate, and

acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the white flame-retardant-resin constituent with which a polyorgano hydrogen siloxane, specific titanium oxide, and the flame retarder were blended. The flame-retardant-resin constituent concerning this invention can be suitably used in a broad industrial field from excelling in the thermal stability at the time of fabrication, or the dispersibility of titanium oxide, and excelling also in a mechanical strength, beam-of-light reflection nature, and surface appearance further.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, blend titanium oxide with thermoplastics, and it colors, or giving beam-of-light cover nature and beam-of-light reflection nature is performed widely. However, on the surface of titanium oxide, the chemical active spot existed, this became a cause, and there were a fall and the trouble of discoloring of a mechanical property, by the molecular weight fall of thermoplastics at the time of melting kneading. Furthermore, the dispersibility to thermoplastics was bad and the surface deterioration phenomenon on the front face of mold goods might be seen. Such a phenomenon appears notably especially, when the rate of a compounding ratio of titanium oxide is high.

[0003] For example, the method given [as a method] in JP,57-83549,A which obtains the thermoplastics mold goods which have a high beam-of-light reflection factor can be considered. In this official report, melting kneading of pigments, such as an aromatic polycarbonate (Following PC and brief sketch) and titanium oxide, and the silane system coupling agent is uniformly carried out at 280 degrees C after a blend, a pellet is obtained, the determination of molecular weight of a pellet is performed in it, this pellet is fabricated at 280 degrees C in it, and the hue of mold goods is investigated in it. although coloring nature was good to be sure as a result of fabricating the piece of a pellet blank test which carried out melting kneading and obtained the constituent which is alike and applies to the publication of JP,57-83549,A correspondingly, and consists of PC90 weight section, the titanium oxide 10 weight section, and the gamma-glycidoxypolytrimetoxysilane 1 weight section, melting kneading temperature and molding temperature were as high as 280 degrees C, silver was generated on the test piece front face, and only the low test piece of a mechanical property especially elongation after fracture, or an impact strength was obtained If molding temperature is made into 300 degrees C or more in order to fabricate light-gage mold goods, silver will occur frequently on a test piece front face, elongation after fracture and an impact strength will be remarkable, and only a low test piece will be obtained.

[0004] Moreover, the resin constituent which consists of PC, an end halt polyorgano hydrogen siloxane and titanium oxide, and a stabilizer is indicated by JP,63-26140,B. However, since melt viscosity is high, 288 degrees C and molding temperature have melting kneading temperature as high [a constituent given in JP,63-26140,B] as 300 degrees C or more. Moreover, it is although the rate of addition of titanium oxide is [7 - 15 weight section] preferably needed more than 3 weight sections when using it as a beam-of-light reflecting plate. When PC which added titanium oxide more than 3 weight sections was performed above 288 degrees C and injection molding was performed at the resin temperature of 300 degrees C or more after melting kneading, even if the end halt polyorgano hydrogen siloxane and the stabilizer were added, it was what a pyrolysis promotion operation of PC by titanium oxide cannot be suppressed, mold goods become yellow, and silver is generated on a mold-goods front face, and spoils goods value remarkably.

[0005] The resin constituent which consists of PC, oligomer or the hydrocarbon oxy-siloxane of polymer, a Lynn system stabilizer, and an epoxy system stabilizer is indicated by JP,63-31513,B. The method of melt viscosity carrying out melting kneading pelletizing at 288 to 316 degree C highly also in this case, and fabricating at the temperature of 316 degrees C or more is indicated. Melting kneading of the constituent with which this invention persons also become JP,63-31513,B from the PC100 weight section, the titanium oxide 3 weight section, 1, the 3-diphenyl tetrapod ethoxy disiloxane 0.4 weight section, the Lynn system stabilizer 0.1 weight section, and the epoxy system stabilizer 0.1 weight section according to the method of a publication was carried out, the pellet was obtained and the 63.5x12.7x3.2mm impact test specimen and the piece of a tensile test according to ASTM-D638 were fabricated. Although the coloring nature of the obtained test piece was good, many silver was generated in the test piece front face, and elongation after fracture was as low as 5% or less, and was very [practicality] a low thing.

[0006] The method of adding to PC the titanium oxide which carried out surface treatment by the copolymer of a polyoxyalkylene derivative and maleic acids is indicated by JP,3-247670,A. According to this official report, the fall of the viscosity average molecular weight after the 1-hour processing in 340-degree-C nitrogen air current is made small with about 1000 in the pellet which added to PC 1% of titanium oxide which carried out surface treatment. According to the publication of JP,3-247670,A, 10

weight sections combination of the titanium oxide which carried out surface treatment was carried out to the PC100 weight section, and it pelletized after melting kneading by the single screw extruder of 280 degrees C of cylinder temperatures. This pellet was fabricated at 120 degrees C, and the 127×12.7×1.6mm test piece was fabricated at the resin temperature of 300 degrees C after 7-hour predrying. Since the rate of a compounding ratio of titanium oxide was high, silver generated this test piece on the test piece front face, the beam-of-light reflection factors of a silver generating portion and the portion which silver has not generated differed, it was [this / fearless] as a resin constituent for reflecting plates, and the appearance on the front face of mold goods was poor.

[0007] Moreover, it is indicated that the titanium oxide fine particles processed by PC by the hydrated alumina and the silicic-acid hydrate and the constituent which consists of a specific silicon compound are as effective in JP,4-159359,A as a beam-of-light reflecting plate. However, PC [itself] melt viscosity was high, and to the PC100 weight section, if the melt viscosity of the constituent which blended the titanium oxide fine particles processed by the above-mentioned method more than 5 weight sections became still higher and did not make molding temperature high as the result, light-gage mold goods were not able to be fabricated. Even if it was PC constituent which blended the titanium oxide fine particles processed by the above-mentioned method more than 5 weight sections, when fabricated at the elevated temperature of 280 degrees C or more, disassembly of PC took place, decline in the beam-of-light reflection factor by generating of silver and deterioration of a mechanical property were produced, goods value is remarkable and only low mold goods were obtained. On the other hand, in order to make molding temperature low, in the constituent with which titanium oxide fine particles were blended with PC of 15000 more than 5 weight sections, the low low molecular weight PC, for example, the viscosity average molecular weight, of melt viscosity, it was easy to generate a crack, and deterioration of a mechanical property was also large.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is excellent in the fluidity at the time of fabrication, and thermal stability, even when it fabricates at the temperature around 300 degrees C, it does not have silver generating, and it aims at obtaining the resin constituent excellent in a mechanical property, a thermal property, an electrical property and surface appearance nature, and the whiteness degree.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention persons found out that the mold goods which specific titanium oxide, the polyorgano hydrogen siloxane, and the resin constituent that blended the specific flame retarder excelled [mold goods] in the thermal stability at the time of fabrication or the dispersibility of titanium oxide, and were excellent in a mechanical strength, a thermal property, beam-of-light reflection nature, and appearance were obtained, as a result of inquiring on many sides in view of the above-mentioned situation.

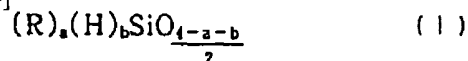
[0010] Namely, this inventions are the (A) thermoplastics 100 weight section, (B) polyorgano hydrogen siloxane 0.001 - 10 weight sections, and 0.05-1.0 micrometers of (C) mean particle diameters. The titanium oxide 0.05 of a rutile form [crystalline form / by which surface treatment was carried out with one or more sorts of compounds chosen from the hydrated alumina and the silicic-acid hydrate] - 25 weight sections, (D) It is related with the white flame-retardant-resin constituent which consists of a polytetrafluoroethylene (Following PTFE and brief sketch) 0.01 of 50 micrometers or less of diameters of an aggregated particle - the 3 weight sections with a flame retarder 3 - 25 weight sections, and 1,000,000 or more (E) molecular weight.

[0011] With the thermoplastics in this invention, a polycarbonate (Following PC and brief sketch), A thermoplastic polyester (Following TPES and brief sketch), a polyphenylene ether (Following PPE and brief sketch), Polyphenylene sulfide (Following PPS and brief sketch), a polyamide (Following PA and brief sketch), A polyarylate (Following PAR and brief sketch), a polyether ether ketone (Following PEEK and brief sketch), Polyether sulphone (Following PES and brief sketch), polyether imide (Following PEI and brief sketch), Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (Following ABS and brief sketch), An acrylonitrile styrene copolymer (Following AS and brief sketch), an acrylonitrile ethylene styrene copolymer (Following AES and brief sketch), An acrylonitrile acrylate styrene copolymer (Following AAS and brief sketch), A methyl MECHIA chestnut rate Butadiene Styrene, a styrene maleic anhydride copolymer (Following SMA and brief sketch), It consists of one or more sorts of polymer chosen from a high impact polystyrene (Following HIPS and brief sketch), polystyrene (Following PS and brief sketch), polyethylene (Following PE and brief sketch), polypropylene (Following PP and brief sketch), etc. Especially desirable thermoplastics is PC, TPES, PPE, PPS, PA and PAR, PEEK, and PES, PEI and ABS. These thermoplastics can mix and use two or more sorts, and when [two or more sorts of] carrying out thermoplastics combination, it can use a well-known compatibilizer, for example, a maleic anhydride, boletic acid, an itaconic acid, an apple acid, etc.

[0012] The polyorgano hydrogen siloxanes used for this invention are methyl hydrogen polysiloxane, methyl hydrogen poly cyclosiloxane, etc., and the compound chosen from the composition unit of the following formula (1), (2), and (3) is desirable. No polyorganosiloxanes other than these are [a fault of coloring a molecular weight fall and yellow of a resin at the time of elevated-temperature melting kneading] and are desirable.

[0013]

[Formula 4]

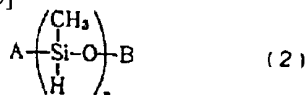


(式中、Rは脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基、aは1.00～

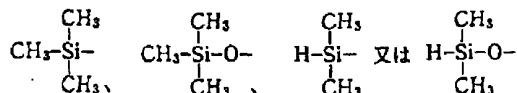
2.10、bは0.1～1.0そしてa+b=2.00～2.67)

[0014]

[Formula 5]



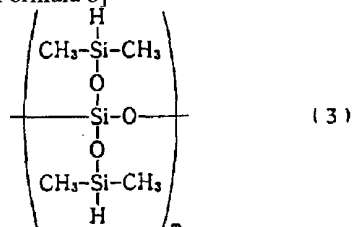
(式中、AおよびBは個々に、



から選ばれ、nは1～500の整数である。)

[0015]

[Formula 6]



(式中、mは26である)

[0016] The titanium oxide used for this invention is 0.05-1.0 micrometers of mean particle diameters, and the crystalline form by which surface treatment was carried out by one or more sorts chosen from the hydrated alumina and the silicic-acid hydrate is titanium oxide of a rutile form. 0.05-1.0 micrometers of 0.1-0.7 micrometers of mean particle diameters of titanium oxide are 0.2-0.4 micrometers still more preferably preferably. Since surface deterioration will be started on a mold-goods front face or the fall of a mechanical strength will be caused if it is inferior to beam-of-light cover nature when a mean particle diameter is smaller than 0.05 micrometers, and it exceeds 1.0 micrometers, it is inconvenient. The process of titanium oxide has a sulfuric-acid method and a chlorine method. Since the titanium oxide manufactured by the sulfuric-acid method is inferior to the titanium oxide manufactured by the chlorine method in respect of the whiteness degree, what was manufactured by the chlorine method is suitable for it to this invention.

[0017] Surface treatment of the titanium oxide used for this invention is carried out by one or more sorts chosen from the hydrated alumina and the silicic-acid hydrate. Since the titanium oxide by which surface treatment is not carried out by one or more sorts chosen from the hydrated alumina and the silicic-acid hydrate colors a molecular weight fall and yellow of a resin at the time of elevated-temperature melting kneading when it is used for the resin constituent in this invention, it is not desirable. Moreover, there are a rutile form and an anatase form in the crystalline form of titanium oxide, the rutile form is excellent in it in respect of lightfastness, and a rutile-type titanium dioxide is used in this invention.

[0018] The above-mentioned titanium oxide and a polyorgano hydrogen siloxane can also be blended with thermoplastics in the state as it is. Moreover, it can also blend with thermoplastics, after processing the titanium oxide by which surface treatment was carried out by one or more sorts chosen from the hydrated alumina and the silicic-acid hydrate by the polyorgano hydrogen siloxane, before blending with thermoplastics. an approach -- wet and dry type -- which method may be used

[0019] (1) In a wet case, add the titanium oxide by which surface treatment was carried out to the mixed solution of a polyorgano hydrogen siloxane and a low boiler, and perform deliquoring to it after churning. Then, you may heat-treat at further 100-300 degrees C.

(2) In a dry-type case, mix a polyorgano hydrogen siloxane with titanium oxide in mixers, such as a Henschel mixer, a super mixer, and a V type tumbler, or a polyorgano hydrogen siloxane organic solution is made to spray and adhere to titanium oxide, and you may heat-treat at 100-300 degrees C after adhesion further.

[0020] Surface treatment of the rate of a compounding ratio of the resin constituent of this invention is carried out with one or more sorts of compounds which are the polyorgano hydrogen siloxane 0.001 - 10 weight sections, and 0.05-1.0 micrometers of mean particle diameters, and were chosen from the hydrated alumina and the silicic-acid hydrate to the thermoplastics 100 weight section, and a crystalline form consists of PTFE0.01 of 50 micrometers or less of diameters of an aggregated particle - the 3 weight sections with the titanium oxide 0.05 of a rutile form - 25 weight sections, a flame retarder 3 - 25 weight sections

[0021] To the thermoplastics 100 weight section, when there are few rates of a compounding ratio of a polyorgano hydrogen siloxane than the 0.001 weight section, it is a front face. If the rate of a compounding ratio of a polyorgano hydrogen siloxane exceeds 10 weight sections, the workability at the time of melting kneading falls, and the appearance of mold goods and the fall of

a mechanical strength are not greatly desirable.

[0022] Moreover, if the rate of a compounding ratio of titanium oxide is inferior to a low and coloring nature and exceeds 25 weight sections from the 0.05 weight section, the melt viscosity of a resin constituent will become remarkably high, and fabrication of large-sized light-gage mold goods will become difficult.

[0023] Since the thermal stability at the time of fabrication and an impact strength will fall if a flame retarder cannot grade to V-0 or V-1 by UL No. 94 but exceeds 25 weight sections by the fire retardancy of 1.6mm of a low and a target, i.e., test piece thickness, from 3 weight sections, it is not desirable.

[0024] The purpose which blends PTFE in this invention is to prevent dropping of the resin to which fire was attached at the time of a combustion test. However, when the rate of a compounding ratio of PTFE produced dropping of a low and the resin to which fire was attached at the time of a combustion test, and exceeded 3 weight sections from the 0.01 weight section and a single screw extruder is used, for poor phenomena, such as a surging, workability falls remarkably, or the new trouble of fire retardancy falling arises, and it is excepted from this invention.

[0025] The flame retarder used in order to be 1.6mm in test piece thickness and to carry out flameproofing of the flame-retardant-resin constituent of this invention to V-0 or V-1 or more by UL No. 94 is a with a molecular weight of 1000 or more organic halogenated compound. As such an organic halogenated compound, the carbonate oligomer of the polymerization degree 3-25 which used tetrapod bromine bisphenol A as the start raw material, bromine-ized polystyrene, a bromine-ized epoxy compound, etc. can be blended. The molecular weight of an organic halogenated compound produces [vaporize at the time of a low and melting kneading, and] contamination of a work environment and is not more desirable than 1000. Furthermore, an antimony compound, a zirconium compound, etc. can also be blended as a fire-resistant assistant.

[0026] PTFE used for dropping (DOROPPINGU) prevention of an ignition resin is 1,000,000 or more molecular weight, and the thing of 50 micrometers of diameters of an aggregated particle is suitable for it. Orientation and extension of PTFE are not done for the molecular weight of PTFE with a low from 1,000,000 at the time of fabrication, but the dropping prevention effect of an ignition resin is small. If the diameter of an aggregated particle of PTFE exceeds 50 micrometers, the poor appearance by BUTSU generating on the front face of mold goods and the fall of an impact strength are not greatly desirable. In addition, measurement of the diameter of an aggregated particle used the scanning electron microscope according to ASTM-D -1457.

[0027] Moreover, in order to carry out flameproofing of the resin constituent of this invention to V-0 or V-1 or more by UL No. 94, the organophosphorus compound of 8% or more of phosphorus content can also be used with 300 or more molecular weight as a flame retarder. A low and a fire-resistant effect are lower than 8%, and phosphorus content in an organophosphorus compound cannot fully attain the purpose of this invention.

[0028] The phenyl resorcinol poly phosphate, the phenyl cresyl resorcinol poly phosphate, tetrapod phenyl resorcinol JIHOSUHETO, phenyl TORIKUREJIRU resorcinol JIHOSUHETO, triphenyl cresyl resorcinol JIHOSUHETO, triphenyl phosphate, tricresylphosphate, etc. phosphorus content is indicated to be by JP,57-207461,A, JP,57-207462,A, and JP,5-170996,A as 8% or more of an organophosphorus compound, for example can use it suitably.

[0029] When advanced shock resistance is required of the flame-retardant-resin constituent of this invention, the following elastomer can be blended in the range of 1 - 15 weight section. If the improvement effect of a low and shock resistance is small and exceeds 15 weight sections from 1 weight section, decline in a deflection temperature under load and an elastic modulus is not greatly desirable. [rate / of an elastomer / of a compounding ratio]

[0030] As an example of the elastomer which can be used for this invention, styrene-butadiene rubber, An ethylene propylene diene methylene copolymer, an ethylene vinylacetate copolymer, Polyacrylic ester, a polyisoprene, a hydrogenation polyisoprene, a polyester polyether copolymer, A polyamide system elastomer [like / by Toray Industries, Inc. / "PEBAKKUSU" (tradename)], A polyamide system elastomer [like / made from Dainippon Ink Chemistry "GURIRAKKUSUA" (tradename)], An ethylene butene-1 copolymer, a styrene butadiene block copolymer, A hydrogenation styrene butadiene block copolymer, an ethylene propylene rubber, An ethylene propylene ethylidene NORUBONEN copolymer, a thermoplastic-polyester elastomer, A hydrogenation styrene ethylene butylene styrene block copolymer [like / made from Shell Chemistry "Clayton G1651" (tradename)] (Following SEBS and brief sketch), An ethylene-alpha olefin copolymer and a propylene-alpha olefin copolymer, like / made from Mitsui Petrochemistry "TAFUMA" (tradename)] Mitsui and DEYUPON poly chemical -- Co., Ltd. -- from -- the ethylene methacrylic-acid system special elastomer currently sold -- The core shell type elastomer the elastomer of the core shell type with which a shell layer consists of rigid resin by gum, and like [a core layer / like / by Takeda Chemical Industries, Ltd. / "Staphyloid" (tradename)] / by Mitsubishi Rayon Co., Ltd. / "the meta-brain trust S" (tradename) etc. can be used. The grade names S2001 or RK120 etc. can be added by the elastomer of the core shell type with which silicone rubber and a shell layer consist [a core layer which is similarly sold from Mitsubishi Rayon Co., Ltd.] of an acrylic rubber or acrylic resin. The block copolymer which consists of a polystyrene phase [like / still / by Kuraray Co., Ltd. / "SEPUTON" (tradename)] and a hydrogenation polyisoprene phase can also be used.

[0031] The flame-retardant-resin constituent of this invention is received further at the resin constituent 100 weight section if needed. The inorganic filler of the 3 - 100 weight section, for example, a glass fiber, glass wool, A glass bead, glass flakes, the end of a glass powder, a carbon fiber, fibrous MAGUNESHIUMU (for example, - MOS HAIJI by Ube Industries, Ltd.), A magnesium borate, a silicon-carbide whisker, a silicon-nitride whisker, graphite, A potassium-titanate whisker, fibrous oxidization aluminum, needlelike titanium oxide, a wollastonite, ceramic fiber (for example, IBIDEN CO., LTD. and eve wool yarn), a mica, talc, clay, a kaolin, a **** kaolin, carbonic acid calcium, diatomaceous earth, etc. can be blended. What could also use suitably the organic compound which had various kinds of coupling agents, such as a silane, and an oxazoline ring in these

inorganic fiber-like fillers, the polyorgano hydrogen siloxane, and the thing processed by other coupling agent, and converged it by the well-known convergence agent in the case of the fibrous inorganic filler may be used.

[0032] A thermostabilizer and antioxidants, such as a well-known phenol system, a phosphite system, a thioether system, a hindered phenol system, zinc sulfide, and a zinc oxide, can be used for the flame-retardant-resin constituent of this invention if needed. Furthermore, an antistatic agent, a plasticizer, lubricant, a release agent, an ultraviolet ray absorbent, i.e., a benzotriazol system compound, a benzophenone system compound, an aromatic benzoate system compound, a cyanoacrylate system compound, an oxalic acid anilide system compound, the piperidine derivative that has steric hindrance nature as a light stabilizer, the piperidine derivative of the amount of macromolecules, etc. can be added.

[0033] The flame-retardant-resin constituent concerning this invention can be manufactured by the facility and method which are generally used for manufacture of a thermoplastics constituent. For example, melting kneading of the component of (1) thermoplastics, titanium oxide, a polyorgano hydrogen siloxane, and others is carried out collectively, and it pelletizes.

(2) With the extruder which has two or more material feed hoppers, carry out melting kneading of thermoplastics, titanium oxide, and the polyorgano hydrogen siloxane from the first material feed hopper, from the 2nd material feed hopper, add a flame retarder, an inorganic filler, etc., carry out melting kneading, and pelletize.

(3) Carry out melting kneading of the component of the titanium oxide which carried out polyorgano hydrogen siloxane processing, thermoplastics, and others collectively, and pelletize. There is which method.

Although the extruder of one shaft or two shafts can be used for melting kneading, when the rates of a compounding ratio of titanium oxide are more than 3 weight sections, the point of the dispersibility of titanium oxide to a twin screw extruder is suitable.

[0034] The use raw material in the example and the example of comparison of this invention is as follows.

[0035] What carried out the PPE40 weight section of limiting viscosity 0.43, PS50 weight section of number average molecular weight 200,000, and SEBS as the aromatic polycarbonate resin (Following PC and brief sketch) which thermoplastics is a viscosity average molecular weight 23000, and used bisphenol A as the start raw material, and a thermoplastic polyester, and carried out melting kneading of the 10 weight sections as the polybutylene terephthalate (Following PBT and brief sketch) of limiting viscosity 1.2 and PPE (Following PPE and brief sketch) was used. Moreover, the melt index measured on 250 degree-Cx5kg conditions as a styrene resin used ABS for 15g / 10 minutes (product made from Electrochemistry "DENKA ABS-GR3500").

[0036] The viscosity in 25 degrees C of a polyorgano hydrogen siloxane is 20 centipoises. The product "Shin-etsu silicone oil KF-99" (Following KF and brief sketch) made from Shin-etsu Chemistry which is specific gravity 1.00, and the viscosity in 25 degrees C by 30 centipoises "SH1107" (the following SH1 and brief sketch) by Dow Corning Toray Silicone which is specific gravity 1.00 is used. the viscosity in 25 degrees C for comparison by 125 centipoises The methylphenyl silicone oil and "SH550" (the following SH5 and brief sketch) by Dow Corning Toray Silicone were used. [which are specific gravity 1.05]

[0037] Titanium oxide was manufactured by the chlorine method, was manufactured by the rutile-type titanium dioxide by which is 0.28 micrometers of mean particle diameters, and surface treatment was carried out by the hydrated alumina and the silicic-acid hydrate, "TIPAQUE CR 90" (following CR 90 and brief sketch) by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., and the chlorine method, is 0.21 micrometers of mean particle diameters, and used the rutile-type titanium dioxide and "TIPAQUE CR 60" (following CR 60 and brief sketch) by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. [by which surface treatment was carried out by the hydrated alumina] It was manufactured by the sulfuric-acid method for comparison, and was manufactured by the anatase form titanium oxide by which surface treatment was carried out by the hydrated alumina by 0.16 micrometers of mean particle diameters, "TIPAQUE A220" (following A220 and brief sketch) by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., and the sulfuric-acid method, and unsettled anatase form titanium oxide and "Cronos KA30" (following KA30 and brief sketch) by Titan Kogyo K.K. were used by 0.30 micrometers of mean particle diameters.

[0038] It was the polymerization degree 12 which carried out the flame retarder and used tetrapod bromine bisphenol A as the start raw material, and both ends used phenyl resorcinol poly phosphate (a following phosphorus compound and brief sketch) as an organophosphorus compound, and used 4 antimony oxides (following antimony and brief sketch) for the carbonate oligomer (Following TBA and brief sketch) of a TORIBUMO phenol as a fire-resistant assistant, respectively.

[0039] Moreover, as a DOROPPINGU inhibitor at the time of a combustion test, 35 micrometers (the following PTF 1 and brief sketch) of second [an average of] particle diameters were used with molecular weight 2,000,000, and 10 micrometers (the following PTF 2 and brief sketch) of second [an average of] particle diameters were used with molecular weight 3,000,000. 70 micrometers (the following PTF 3 and brief sketch) of second [an average of] particle diameters were used with molecular weight 3,000,000 for comparison.

[0040] Next, although an example and the example of comparison explain this invention concretely, this invention is not limited to these.

[0041] The example 1PC=100 weight section, the KF=0.5 weight section, the CR90=10 weight section, the TBA=7 weight section, and the PTF1=0.3 weight section were mixed by the Henschel mixer, and it pelletized after melting kneading by the single screw extruder of 30mm of diameters of a screw by the cylinder setting temperature of 270 degrees C, and screw-speed 150rpm. This pellet was fabricated at 110 degrees C, and 3.2mm thick test piece for Izod impact test of ASTM-D256 convention was fabricated by the die temperature of 110 degrees C, the resin temperature of 300 degrees C, and injection-pressure 98Mpa with the injection molding machine after 5-hour dryness. The 100x100x2mm corner guard and the 127x12.7x1.6mm piece of a combustion test were fabricated on the same conditions as a test piece for tensile test.

[0042] Izod impactive strength with a notch (it is described as an impact strength below.) In the unit, J/m performed five exams at 23 degrees C of test temperatures according to ASTM-D256, and the average was 480 J/m. Impact-strength ≥ 60 J/m was considered as success.

[0043] The beam-of-light reflection factor was a 100x100x2mm corner guard, and as a result of measuring in the 500-700nm of the wavelength ranges by - reflectometer by Shimadzu Corp. and asking for a low reflection factor (a unit is %) most, it was 90%. In addition, reflection factor $\geq 88\%$ was considered as success.

[0044] With the color measuring instrument of -made from Japanese **** Industry Z-100DP, the hue was measured by the 100x100x2mm corner guard, and obtained L value =96.2, a value =-0.35, and b value =2.8. In addition, b value ≤ 4.0 were considered as success.

[0045] Flammability examined according to UL No. 94, and was success in V-0.

[0046] By viewing, mold-goods appearance observed the generating state of silver and BUTSU for the piece of a combustion test. The test piece with which C, big silver, and BUTSU generated the test piece with which B, small silver, and BUTSU generated the test piece with which A, minute silver, and BUTSU generated the test piece which has not generated silver and BUTSU, respectively, respectively, respectively was set to D, respectively. Silver and BUTSU considered A or B as success, respectively. As a result of appearance observation of the test piece obtained here, silver was A and BUTSU was B. As mentioned above, all examination items were success and the comprehensive judgment was success.

[0047] Except having made example 2 extruder into the twin screw extruder of 30mm of diameters of a screw, the test piece was created like the example 1 and it examined on the same conditions. Consequently, impact-strength 720 J/m, reflection factor =92%, L value =95.2, a value =-0.39, b value = as for V-0 and silver, it was A, A and BUTSU were [all the examination items of 2.4 and flammability] success, and the comprehensive judgment was success.

[0048] Except having not blended an example of comparison 1 polyorgano hydrogen siloxane, the test piece was created like the example 1 and it examined on the same conditions. The impact strength was success in 230 J/m. Reflection factor = it was a rejection at 88% in success, L value =95.2, a value =-0.39, and b value =4.5. flammability -- success and silver were [V-1 / the rejection and the comprehensive judgment of a rejection and BUTSU] rejections in C at D

[0049] Except the rate of a compounding ratio of the molding temperature which used the twin screw extruder of 30mm of diameters of a screw, and showed three to example 8 extruder in Table 1, a die temperature, and a constituent, the test piece was created like the example 1, it examined on the same conditions, and the result was shown in Table 1.

[0050] Except the rate of a compounding ratio of the molding temperature which used the twin screw extruder of 30mm of diameters of a screw, and showed two to example of comparison 7 extruder in Table 2, a die temperature, and a constituent, the test piece was created like the example 1, it examined on the same conditions, and the result was shown in Table 2.

[0051] As a result of carrying out melting kneading of the example 9PC=100 weight section, the CR60=10 weight section, the SH1=1 weight section, the TBA=5 weight section, the 4 antimony-oxide 1 weight section, and the PTF2=0.5 weight section like an example 1 by the twin screw extruder of 30mm of diameters of a screw, obtaining a pellet, creating the same test piece as an example 1 and examining on the same conditions, the impact strength was success in 680 J/m. Reflection factor =93%, L value =95.7, a value =-0.49, b value = as for V-0 and silver, it was A, A and BUTSU were [all the examination items of 2.6 and flammability] success, and the comprehensive judgment was success.

[0052] As a result of carrying out melting kneading of the example of comparison 8PC=100 weight section, the CR60=10 weight section, the SH5=1 weight section, the TBA=5 weight section, the 4 antimony-oxide 1 weight section, and the PTF3=0.5 weight section like an example 1 by the twin screw extruder of 30mm of diameters of a screw, obtaining a pellet, creating the same test piece as an example 1 and examining on the same conditions as an example 1, the impact strength was success in 80 J/m reflection factor =85% -- rejection and L value = -- 93.9, a value =-0.42, and b value =5.6 -- a rejection and flammability -- success and silver were [V-1 / success and the comprehensive judgment of a rejection and BUTSU] rejections in B at D

[0053]

[Effect of the Invention] The flame-retardant-resin constituent of this invention can be suitably used in a broad industrial field from excelling in thermal stability [at the time of fabrication], fluidity, fire retardancy, dispersibility [of titanium oxide], white nature, and beam-of-light reflection nature, and excelling also in a mechanical strength and surface appearance further.

[0054]

[Table 1]

表 1

| 実施例番号 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 押出温度(°C) | 270 | 260 | 250 | 250 | 260 | 220 |
| 成形温度(°C) | 280 | 270 | 260 | 260 | 270 | 240 |
| 金型温度(°C) | 110 | 110 | 80 | 70 | 80 | 60 |
| (組成) | | | | | | |
| PC | 100 | 80 | | | | |
| PBT | | 20 | 100 | | | |
| PPE | | | | 100 | 100 | |
| ABS | | | | | | 100 |
| SEBS | | | | 5 | 5 | |
| KF | 0.01 | | | 5 | | 0.5 |
| SH1 | | 0.3 | 3 | | 0.01 | |
| CR90 | 0.5 | | 10 | | 10 | |
| CR60 | | 3 | | 20 | | 10 |
| TBA | 8 | 15 | 15 | 10 | | 15 |
| アンチモン | 3 | 3 | 3 | 3 | | 3 |
| PTF1 | 0.1 | | 0.2 | | 0.05 | |
| PTF2 | | 1 | | 0.01 | | 0.5 |
| 燐化合物 | | | | | 10 | |
| (物性) | | | | | | |
| 衝撃強度 | 620 | 110 | 75 | 120 | 135 | 180 |
| 反射率 | 89 | 90 | 90 | 91 | 90 | 89 |
| L値 | 94.2 | 94.8 | 93.3 | 93.8 | 94.2 | 93.5 |
| a値 | -0.36 | -0.41 | -0.44 | -0.39 | -0.49 | -0.44 |
| b値 | 2.2 | 2.8 | 3.2 | 2.7 | 3.1 | 3.5 |
| 燃焼性 | V-0 | V-0 | V-0 | V-1 | V-0 | V-1 |
| シルバー | A | A | A | A | A | A |
| ブツ | A | A | A | A | A | A |
| 総合判定 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |

[0055]

[Table 2]

表 2

| 比較例番号 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 押出温度(°C) | 270 | 260 | 250 | 250 | 260 | 220 |
| 成形温度(°C) | 280 | 270 | 260 | 260 | 270 | 240 |
| 金型温度(°C) | 110 | 110 | 80 | 70 | 60 | 60 |
| (組成) | | | | | | |
| PC | 100 | 80 | | | | |
| PBT | | 20 | 100 | | | |
| PPE | | | | 100 | 100 | |
| ABS | | | | | | 100 |
| SEBS | | | | 5 | 5 | |
| KF | 0.01 | | | | | 0.5 |
| SH5 | | 0.3 | | | 0.01 | |
| A220 | 0.5 | | 10 | | 10 | |
| KA30 | | 3 | | 20 | | 10 |
| TBA | 8 | 15 | 15 | 10 | | 15 |
| アンチモン | | 3 | 3 | 3 | | 3 |
| PTF1 | | | 0.2 | | 0.05 | |
| PTF3 | | 1 | | 1 | | 0.5 |
| 燐化合物 | | | | | 10 | |
| (物性) | | | | | | |
| 衝撃強度 | 480 | 55 | 45 | 90 | 135 | 110 |
| 反射率 | 88 | 87 | 85 | 84 | 90 | 87 |
| L値 | 93.2 | 94.3 | 93.8 | 94.1 | 94.2 | 93.3 |
| a値 | -0.36 | -0.49 | -0.42 | -0.31 | -0.49 | -0.39 |
| b値 | 3.1 | 4.8 | 6.1 | 5.1 | 4.1 | 4.5 |
| 燃焼性 | V-2 | V-0 | V-0 | V-1 | V-1 | V-1 |
| シルバー | C | C | D | D | C | C |
| ブツ | A | A | B | C | B | C |
| 総合判定 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 |

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-258554

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 L 101/00 | L S Y | | | |
| C 0 8 K 3/22 | K A E | | | |
| 5/02 | K A L | | | |
| 5/49 | K B Y | | | |
| 9/02 | K C N | | | |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-57462

(22)出願日 平成6年(1994)3月28日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 奥園 敏昭

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ

ー内

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 成形時の熱安定性や流動性、難燃性、酸化チタンの分散性、白色性、光線反射性に優れ、さらに機械的強度、表面外観に優れた樹脂組成物を提供する。

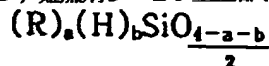
【構成】 熱可塑性樹脂100重量部、ポリオルガノ水素シロキサン0.001～10重量部、平均粒子径0.05～1.0 μ mで、アルミナ水和物、ケイ酸水和物から選ばれた1種以上で表面処理された結晶形態がルチル形の酸化チタン0.05～25重量部、難燃剤3～25重量部および分子量1,000,000以上で二次粒子径50 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン0.01～3重量部からなる樹脂組成物。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂100重量部、
(B) ポリオルガノ水素シロキサン0.001~10重量部、(C) 平均粒子径0.05~1.0 μ mで、アルミナ水和物、ケイ酸水和物から選ばれた1種以上の化合物で表面処理された結晶形態がルチル形の酸化チタン0.05~25重量部、(D) 難燃剤3~25重量部、*



* (E) 分子量1,000,000以上で二次粒子径50 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン0.01~3重量部からなる難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 ポリオルガノ水素シロキサンが下記の式(1)、(2)および(3)の構成単位から選ばれる化合物である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

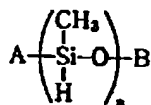
【化1】

(1)

(式中、Rは脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基、aは1.00~

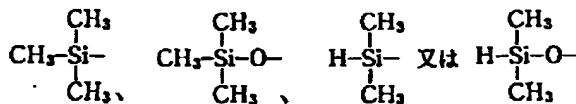
2.10、bは0.1~1.0そしてa+b=2.00~2.67)

【化2】



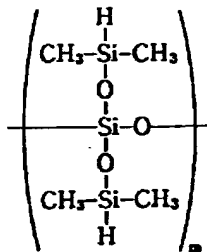
(2)

(式中、AおよびBは個々に、



から選ばれ、nは1~500の整数である。)

【化3】



(3)

(式中、mは26である)

【請求項3】 酸化チタンが塩素法で製造されたものである請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 難燃剤が分子量1000以上でハロゲン含有率8%以上の有機ハロゲン化合物、分子量300以上で燐含有率8%の有機燐化合物から選ばれた1種以上の化合物である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項5】 熱可塑性樹脂がポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリオキシメチレン、ポリアリレート、ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルホン、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体から選ばれた1種以上である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

※【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリオルガノ水素シロキサン、特定の酸化チタン、難燃剤が配合された白色難燃性樹脂組成物に関する。本発明に係る難燃性樹脂組成物は、成形時の熱安定性や酸化チタンの分散性に優れ、さらに機械的強度、光線反射性、表面外観にも優れていることから、幅広い産業分野で好適に使用できるものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、熱可塑性樹脂に酸化チタンを配合して着色したり、光線遮蔽性や光線反射性を付与することは、広く行われている。しかし、酸化チタンの表面には、化学的活性点が存在し、これが原因となって溶融混練時に熱可塑性樹脂の分子量低下により、機械的性質の低下や変色するという問題点があった。さらに、熱可塑性樹脂への分散性が悪く、成形品表面の肌荒れ現象が見られることもあった。このような現象は、酸化チタンの配合比率が高い場合に特に顕著に現れる。

【0003】 例えば、高い光線反射率を有する熱可塑性樹脂成形品を得る方法としては、特開昭57-83549号公報に記載の方法が考えられる。該公報には、芳香族ポリカーボネート(以下PCと略記)と酸化チタンなどの顔料、シラン系カップリング剤を均一にブレンド

※50 後、280℃で溶融混練しペレットを得て、ペレットの

分子量測定を行い、該ペレットを280℃で成形し成形品の色相を調べている。特開昭57-83549号公報の記載に準じて、PC90重量部、酸化チタン10重量部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部からなる組成物を溶融混練して得たペレットから試験片を成形した結果、確かに着色性は良好であったが、溶融混練温度や成形温度が280℃と高く、試験片表面にシルバーが発生し、機械的性質、特に破断伸びや衝撃強度の低い試験片しか得られなかった。薄肉成形品を成形するため成形温度を300℃以上にすると、試験片表面にシルバーが多発し、破断伸びや衝撃強度の著しく低い試験片しか得られない。

【0004】また、特公昭63-26140号公報には、PCと末端停止ポリオルガノ水素シロキサン、酸化チタン、安定剤からなる樹脂組成物が開示されている。しかしながら、特公昭63-26140号に記載の組成物も、溶融粘度が高いので、溶融混練温度が288℃、成形温度が300℃以上と高い。また、光線反射板として使用する場合は、酸化チタンの添加率が3重量部以上、好ましくは7~15重量部が必要となるが、酸化チタンを3重量部以上添加したPCを288℃以上で溶融混練後、樹脂温度300℃以上で射出成形を行った場合、末端停止ポリオルガノ水素シロキサンや安定剤が添加されていても、酸化チタンによるPCの熱分解促進作用を抑制できず、成形品が黄色に変色し、また成形品表面にシルバーが発生して商品価値を著しく損なうものであった。

【0005】特公昭63-31513号公報には、PC、オリゴマーまたはポリマーの炭化水素オキシシロキサン、リン系安定剤、エポキシ系安定剤からなる樹脂組成物が開示されている。この場合も、溶融粘度が高く288-316℃で溶融混練ペレット化し、316℃以上の温度で成形する方法が開示されている。本発明者らも特公昭63-31513号公報に記載の方法に準じ、PC100重量部、酸化チタン3重量部、1,3-ジフェニルテトラエトキシシロキサン0.4重量部、リン系安定剤0.1重量部、およびエポキシ系安定剤0.1重量部からなる組成物を溶融混練し、ペレットを得て63.5×12.7×3.2mmの衝撃試験片と、ASTM-D638に準じた引張り試験片を成形した。得られた試験片の着色性は良好であったが、試験片表面にはシルバーが多数発生し、破断伸びは5%以下と低く、実用性の非常に低いものであった。

【0006】特開平3-247670号公報には、ポリオキシアルキレン誘導体とマレイン酸類との共重合体によって表面処理した酸化チタン等をPCに添加する方法が開示されている。該公報によれば、表面処理した酸化チタン1%をPCに添加したペレットを、340℃窒素気流中1時間処理後の粘度平均分子量の低下は約1000と小さいとされている。特開平3-247670号公

報の記載に準じて、PC100重量部に対し、表面処理した酸化チタンを10重量部配合し、シリンダー温度280℃の単軸押出機により溶融混練後ペレット化した。このペレットを120℃で7時間予備乾燥後、樹脂温度300℃で12.7×12.7×1.6mmの試験片を成形した。この試験片は酸化チタンの配合比率が高いこともあり、試験片表面にシルバーが発生し、シルバー発生部分とシルバーの発生していない部分の光線反射率が異なり、反射板用樹脂組成物としては不敵当であり、成形品表面の外観は不良であった。

【0007】また、特開平4-159359号公報には、PCにアルミナ水和物とケイ酸水和物で処理された酸化チタン粉体、および特定の珪素化合物からなる組成物が光線反射板として有効であることが開示されている。しかしながら、PC自体溶融粘度が高く、PC100重量部に対し、上記方法で処理された酸化チタン粉体を5重量部以上配合した組成物の溶融粘度はさらに高くなり、その結果として、成形温度を高くしなければ薄肉成形品を成形することができなかった。上記方法で処理された酸化チタン粉体を5重量部以上配合したPC組成物であっても、280℃以上の高温で成形すると、PCの分解が起こり、シルバーの発生による光線反射率の低下、機械的性質の低下を生じ、商品価値の著しく低い成形品しか得られなかった。一方、成形温度を低くするため、溶融粘度の低い低分子量PC、例えば粘度平均分子量が15000のPCに酸化チタン粉体を5重量部以上配合した組成物では、クラックが発生しやすく、機械的性質の低下も大きかった。

【0008】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、成形時の流動性および熱安定性に優れ、300℃前後の温度で成形した場合でもシルバー発生がなく、機械的性質、熱的性質、電気的性質、および表面外観性、白色度に優れた樹脂組成物を得ることを目的とする。

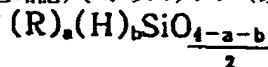
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の事情に鑑み、多角的に検討を行った結果、特定の酸化チタン、ポリオルガノ水素シロキサン、および特定の難燃剤を配合した樹脂組成物が成形時の熱安定性や酸化チタンの分散性に優れ、機械的強度、熱的性質、光線反射性、外観に優れた成形品が得られることを見出した。

【0010】すなわち、本発明は、(A)熱可塑性樹脂100重量部、(B)ポリオルガノ水素シロキサン0.001~10重量部、(C)平均粒子径0.05~1.0 μ mで、アルミナ水和物、ケイ酸水和物から選ばれた1種以上の化合物で表面処理された結晶形態がルチル形の酸化チタン0.05~25重量部、(D)難燃剤3~25重量部、(E)分子量1,000,000以上で二次粒子径50 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEと略記)0.01~3重量部からなる白

色難燃性樹脂組成物に関する。

【0011】本発明における熱可塑性樹脂とは、ポリカーボネート（以下PCと略記）、熱可塑性ポリエステル（以下TPESと略記）、ポリフェニレンエーテル（以下PPEと略記）、ポリフェニレンサルファイド（以下PPSと略記）、ポリアミド（以下PAと略記）、ポリアリレート（以下PARと略記）、ポリエーテルエーテルケトン（以下PEEKと略記）、ポリエーテルサルホン（以下PESと略記）、ポリエーテルイミド（以下PEIと略記）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（以下ABSと略記）、アクリロニトリル・スチレン共重合体（以下ASと略記）、アクリロニトリル・エチレン・スチレン共重合体（以下AESと略記）、アクリロニトリル・アクリレート・スチレン共重合体（以下AASと略記）、メチルメチアクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体（以下SMAと略記）、ハイインパクトポリスチレン（以下HIPSと略記）、ポリスチレン（以

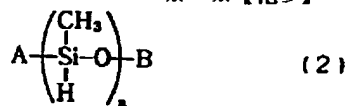


（式中、Rは脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基、aは1.00～

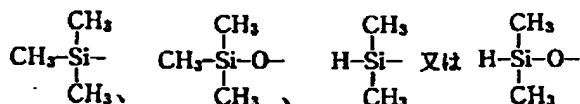
2.10、bは0.1～1.0そしてa+b=2.00～2.67）

【0014】

※ ※【化5】



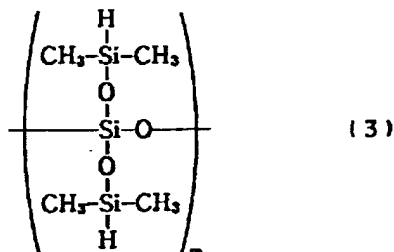
（式中、AおよびBは個々に、



から選ばれ、nは1～500の整数である。）

【0015】

【化6】



（式中、mは26である）

【0016】本発明に使用される酸化チタンは、平均粒子径0.05～1.0μmであって、アルミナ水和物、★50

*下PSと略記）、ポリエチレン（以下PEと略記）、ポリプロピレン（以下PPと略記）などから選ばれた1種以上のポリマーからなるものである。特に好ましい熱可塑性樹脂は、PC、TPES、PPE、PPS、PA、PAR、PEEK、PES、PEI、ABSである。これらの熱可塑性樹脂は2種以上を混合して使用することができ、2種以上の熱可塑性樹脂配合する場合、公知の相溶化剤、例えば無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、りんご酸などを用いることができる。

10 【0012】本発明に使用されるポリオルガノ水素シロキサンとは、メチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシクロシロキサンなどであり、下記の式（1）、（2）および（3）の構成単位から選択した化合物が好ましい。これら以外のポリオルガノシロキサンは、高温溶融混練時に樹脂の分子量低下や黄色に着色するなどの欠点があり好ましくない。

【0013】

【化4】

（1）

★ケイ酸水和物から選ばれた1種以上で表面処理された結晶形態がルチル形の酸化チタンである。酸化チタンの平均粒子径は、0.05～1.0μm、好ましくは0.1～0.7μm、さらに好ましくは0.2～0.4μmである。平均粒子径が0.05μmより小さいと光線遮蔽性に劣り、1.0μmを超えると成形品表面に肌荒れを起こしたり、機械的強度の低下を招くので不都合である。酸化チタンの製法は、硫酸法と塩素法がある。硫酸法で製造された酸化チタンは、白色度の点で塩素法で製造された酸化チタンに劣るので、本発明には塩素法で製造されたものが好適である。

【0017】本発明に使用される酸化チタンは、アルミナ水和物、ケイ酸水和物から選ばれた1種以上で表面処理されたものである。アルミナ水和物、ケイ酸水和物が

ら選ばれた1種以上で表面処理されていない酸化チタンは、本発明における樹脂組成物に使用した場合、高温溶融混練時に樹脂の分子量低下や黄色に着色するので好ましくない。また、酸化チタンの結晶形態には、ルチル形とアナターゼ形があり、耐光性の点でルチル形が優れており、本発明においてはルチル形酸化チタンが使用される。

【0018】上記酸化チタンとポリオルガノ水素シロキサンは、そのままの状態でも熱可塑性樹脂に配合することもできる。また、熱可塑性樹脂に配合する前に、アルミナ水和物、ケイ酸水和物から選ばれた1種以上で表面処理された酸化チタンをポリオルガノ水素シロキサンで処理した後、熱可塑性樹脂に配合することもできる。処理法は湿式、乾式いずれの方法でも良い。

【0019】(1) 湿式の場合、ポリオルガノ水素シロキサンと低沸点溶剤の混合溶液に、表面処理された酸化チタンを加え、攪拌後、脱溶媒を行う。その後、さらに100~300℃で熱処理しても良い。

(2) 乾式の場合、酸化チタンとポリオルガノ水素シロキサンをヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、V型タンブラーなどの混合機中で混合するか、ポリオルガノ水素シロキサン有機溶液を酸化チタンに噴霧して付着させ、さらに付着後100~300℃で熱処理してもよい。

【0020】本発明の樹脂組成物の配合比率は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、ポリオルガノ水素シロキサン0.001~10重量部、平均粒子径0.05~1.0μmで、アルミナ水和物、ケイ酸水和物から選ばれた1種以上の化合物で表面処理され結晶形態がルチル形の酸化チタン0.05~25重量部、難燃剤3~25重量部、分子量1,000,000以上で二次粒子径50μm以下のPTFE0.01~3重量部からなる。

【0021】熱可塑性樹脂100重量部に対し、ポリオルガノ水素シロキサンの配合比率が0.001重量部より少ないと、表面処理効果が認められず、高温溶融混練時に樹脂の分子量低下のため、シルバーの発生や機械的強度の低下および黄色に着色するので好ましくない。ポリオルガノ水素シロキサンの配合比率が10重量部を超えると、溶融混練時の作業性が低下し、成形品の外観、機械的強度の低下が大きく好ましくない。

【0022】また、酸化チタンの配合比率が0.05重量部より低いと着色性に劣り、25重量部を超えると樹脂組成物の溶融粘度が著しく高くなり、大型薄肉成形品の成形が困難になる。

【0023】難燃剤が3重量部より低いと目標の難燃性、すなわち、試験片肉厚1.6mmで、UL規格94号でV-0またはV-1に格付け出来ず、25重量部を超えると成形時の熱安定性や、衝撃強度が低下するので好ましくない。

【0024】本発明においてPTFEを配合する目的

は、燃焼試験時に火の付いた樹脂の滴下を防止することにある。しかし、PTFEの配合比率が0.01重量部より低いと、燃焼試験時に火の付いた樹脂の滴下を生じ、3重量部を超えると単軸押出機を使用した場合、サージングなどの不良現象のため、作業性が著しく低下したり、難燃性が低下するなどの新たな問題点が生じ、本発明から除外される。

【0025】本発明の難燃性樹脂組成物を試験片肉厚1.6mmで、UL規格94号でV-0またはV-1以上に難燃化するために使用する難燃剤は、分子量1000以上の有機ハロゲン化合物である。このような有機ハロゲン化合物として、テトラブロムビスフェノールAを出発原料とした重合度3~25のカーボネートオリゴマーや、ブロム化ポリスチレン、ブロム化エポキシ化合物などを配合することができる。有機ハロゲン化合物の分子量が1000より低いと溶融混練時に揮散し、作業環境の汚染を生じ好ましくない。さらに、難燃助剤としてアンチモン化合物や、ジルコニウム化合物などを配合することもできる。

【0026】着火樹脂の滴下(ドロッピング)防止のために使用されるPTFEは、分子量1,000,000以上で、二次粒子径50μmのものが好適である。PTFEの分子量が1,000,000より低いと、成形時にPTFEが配向・延伸されず、着火樹脂の滴下防止効果が小さい。PTFEの二次粒子径が50μmを超えると、成形品表面のブツ発生による外観不良や、衝撃強度の低下が大きく好ましくない。なお、二次粒子径の測定は、ASTM・D-1457に準じ、走査型電子顕微鏡を使用した。

【0027】また、本発明の樹脂組成物をUL規格94号でV-0またはV-1以上に難燃化するためには、難燃剤として分子量300以上で燐含有率8%以上の有機燐化合物も使用できる。有機燐化合物中の燐含有率が8%より低いと、難燃効果が低く本発明の目的を十分に達成し得ない。

【0028】燐含有率が8%以上の有機燐化合物としては、例えば特開昭57-207461号、特開昭57-207462号、特開平5-170996号に記載されているフェニル・レゾルシン・ポリホスヘート、フェニル・クレジル・レゾルシン・ポリホスヘート、テトラフェニル・レゾルシン・ジホスヘート、フェニル・トリクレジル・レゾルシン・ジホスヘート、トリフェニル・クレジル・レゾルシン・ジホスヘート、トリフェニルホスヘートやトリクレジルホスヘートなどが好適に使用できる。

【0029】本発明の難燃性樹脂組成物に、高度の耐衝撃性が要求される場合は、下記のエラストマーを1~15重量部の範囲で配合できる。エラストマーの配合比率が1重量部より低いと耐衝撃性の改良効果が小さく、15重量部を超えると荷重挽み温度、弾性率の低下が大き

く好ましくない。

【0030】本発明に使用できるエラストマーの具体例として、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン・メチレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリイソブレン、水添ポリイソブレン、ポリエステル・ポリエーテル共重合体、東レ(株)製「ベバックス」(商品名)のようなポリアミド系エラストマー、大日本インキ化学(株)製「グリラックスA」(商品名)のようなポリアミド系エラストマー、エチレン・ブテン1共重合体、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン・ブタジエンブロック共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボネン共重合体、熱可塑性ポリエステルエラストマー、シェル化学(株)製「クレイトンG1651」(商品名)のような水添スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体(以下SEBSと略記)、三井石油化学(株)製「タフマー」(商品名)のようなエチレン- α オレフィンコポリマーおよびプロピレン- α オレフィンコポリマー、三井・デュボンポリケミカル(株)から販売されているエチレンメタクリル酸系特殊エラストマー、武田薬品(株)製「スタフィロイド」(商品名)のようなコア層がゴム質でシェル層が硬質樹脂からなるコア・シェルタイプのエラストマー、三菱レイヨン(株)製「メタプレックスS」(商品名)のようなコア・シェルタイプのエラストマーなどが使用できる。同じく三菱レイヨン(株)から販売されているようなコア層がシリコンゴム、シェル層がアクリルゴムまたはアクリル樹脂からなるコア・シェルタイプのエラストマーで、グレード名S2001またはRK120などが添加できる。さらにクラレ(株)製「セプトン」(商品名)のようなポリスチレン相と水素添加ポリイソブレン相からなるブロック共重合体も使用できる。

【0031】本発明の難燃性樹脂組成物にはさらに必要に応じて、樹脂組成物100重量部に対し、3~100重量部の無機フィラー、例えば、ガラス繊維、ガラスウール、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラス粉末、炭素繊維、繊維状マグネシウム(たとえば宇部興産(株)製・モスハイジ)、硼酸マグネシウム、炭化珪素ウィスカー、窒化珪素ウィスカー、グラファイト、チタン酸カリウムウィスカー、繊維状酸化アルミ、針状酸化チタン、ウォラストナイト、セラミックファイバー(たとえばイビデン(株)・イビウール)、マイカ、タルク、クレー、カオリン、焼性カオリン、炭酸カルシウム、珪藻土などを配合することができる。これらの無機繊維状フィラーにはシラン等各種のカップリング剤、オキサゾリン環を持った有機化合物、ポリオルガノ水素シロキサン、その他の表面処理剤によって処理されたものも好適に使用でき、繊維状無機フィラーの場合公知の収束剤で収束したものでも良い。

【0032】本発明の難燃性樹脂組成物には、必要に応じて、公知のフェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系、ヒンダードフェノール系、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの熱安定剤および酸化防止剤を用いることができる。さらに、帯電防止剤、可塑剤、潤滑剤、離型剤、紫外線吸収剤すなわちベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、シアノアクリレート系化合物、しゅう酸アニリド系化合物、光安定剤として立体障害性を有するピペリジン誘導体や高分子量のピペリジン誘導体なども添加することができる。

【0033】本発明に係る難燃性樹脂組成物は、一般に熱可塑性樹脂組成物の製造に用いられる設備と方法により製造することができる。例えば、

(1) 熱可塑性樹脂と酸化チタンとポリオルガノ水素シロキサン、その他の成分を一括して溶融混練し、ペレット化する。

(2) 材料供給口を2か所以上有する押出機で、最初の材料供給口から熱可塑性樹脂と酸化チタン、ポリオルガノ水素シロキサンを溶融混練し、2番目の材料供給口から難燃剤や無機フィラーなどを追加し、溶融混練し、ペレット化する。

(3) ポリオルガノ水素シロキサン処理した酸化チタンと熱可塑性樹脂、その他の成分を一括して溶融混練し、ペレット化する。などの方法がある。溶融混練には一軸または二軸の押出機が使用できるが、酸化チタンの配合比率が3重量部以上の場合、酸化チタンの分散性の点から二軸押出機が好適である。

【0034】本発明の実施例と比較例における使用原材料は次の通りである。

【0035】熱可塑性樹脂は、粘度平均分子量23000で、ビスフェノールAを出発原料とした芳香族ポリカーボネート樹脂(以下PCと略記)、熱可塑性ポリエステルとして極限粘度1.2のポリブチレンテレフタレート(以下PBTと略記)、PPEとして極限粘度0.43のPPE40重量部と、数平均分子量200,000のPS50重量部とSEBSを10重量部とを溶融混練したもの(以下PPEと略記)を使用した。またスチレン系樹脂として250℃×5kgの条件で測定したメルトインデックスが15g/10分のABS(電気化学(株)製「デンカABS・GR3500」)を使用した。

【0036】ポリオルガノ水素シロキサンは25℃での粘度が20センチボイズで、比重1.00である信越化学(株)製「信越シリコンオイルKF-99」(以下KFと略記)、25℃での粘度が30センチボイズで、比重1.00である東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製「SH1107」(以下SH1と略記)を使用し、比較のために25℃での粘度が125センチボイズで、比重1.05であるメチルフェニルシリコンオイ

ル、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製「SH550」(以下SH5と略記)を使用した。

【0037】酸化チタンは塩素法で製造され、平均粒子径0.28 μ mで、アルミナ水和物とケイ酸水和物で表面処理されたルチル形酸化チタン、石原産業(株)製「タイベークCR90」(以下CR90と略記)、塩素法で製造され、平均粒子径0.21 μ mで、アルミナ水和物で表面処理されたルチル形酸化チタン、石原産業(株)製「タイベークCR60」(以下CR60と略記)を使用した。比較のため硫酸法で製造され、平均粒子径0.16 μ mで、アルミナ水和物で表面処理されたアナターゼ形酸化チタン、石原産業(株)製「タイベークA220」(以下A220と略記)、また硫酸法で製造され、平均粒子径0.30 μ mで、未処理のアナターゼ形酸化チタン、チタン工業(株)製「クロノスKA30」(以下KA30と略記)を使用した。

【0038】難燃剤として、テトラブロムビスフェーノールAを出発原料とした、重合度12で両末端がトリブモフェノールのカーボネートオリゴマー(以下TBAと略記)を、有機燐化合物としてフェニル・レゾルシン・ポリホスヘート(以下燐化合物と略記)を、難燃助剤として四酸化アンチモン(以下アンチモンと略記)をそれぞれ使用した。

【0039】また燃焼試験時のドロッピング防止剤として、分子量2,000,000で平均二次粒子径35 μ m(以下PTF1と略記)、分子量3,000,000で平均二次粒子径10 μ m(以下PTF2と略記)を使用した。比較のため、分子量3,000,000で平均二次粒子径70 μ m(以下PTF3と略記)を使用した。

【0040】次に実施例と比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0041】実施例1

PC=100重量部、KF=0.5重量部、CR90=10重量部、TBA=7重量部、PTF1=0.3重量部をヘンシェルミキサーで混合し、スクリュー径30mmの単軸押出機でシリンダー設定温度270℃、スクリュー回転数150rpmで熔融混練後、ペレット化した。このペレットを110℃で5時間乾燥後、射出成形機により、金型温度110℃、樹脂温度300℃、射出圧力98MPaで、ASTM-D256規定の3.2mm厚アイゾット衝撃試験片を成形した。引張試験片と同一条件で100×100×2mmの角板、127×12.7×1.6mmの燃焼試験片を成形した。

【0042】ノッチ付きアイゾット衝撃強度(以下衝撃強度と記す。単位はJ/m)は、ASTM-D256に準じ、試験温度23℃で5本試験を行い、その平均値は480J/mであった。衝撃強度 \geq 60J/mを合格とした。

【0043】光線反射率は、100×100×2mmの角板で、(株)島津製作所製・反射率計により波長範囲500~700nmで測定し、最も低い反射率(単位は%)を求めた結果、90%であった。なお、反射率 \geq 88%を合格とした。

【0044】色相は、日本電色工業(株)製・Z-100DPのカラー測定器により、100×100×2mmの角板で測定し、L値=96.2、a値=-0.35、b値=2.8を得た。なお、b値 \leq 4.0を合格とした。

【0045】燃焼性はUL規格94号に準じて試験を行い、V-0で合格であった。

【0046】成成品外観は燃焼試験片を目視により、シルバーとブツの発生状態を観察した。シルバーおよびブツの発生していない試験片をそれぞれA、微小なシルバーおよびブツの発生した試験片をそれぞれB、小さなシルバーおよびブツの発生した試験片をそれぞれC、大きなシルバーおよびブツの発生した試験片をそれぞれDとした。シルバーおよびブツがそれぞれ、AまたはBを合格とした。ここで得られた試験片の外観観察の結果、シルバーはA、ブツはBであった。以上のように、全試験項目とも合格であり、総合判定は合格であった。

【0047】実施例2

押出機をスクリュー径30mmの二軸押出機とした以外は、実施例1と同様にして試験片を作成し同一条件で試験した。その結果、衝撃強度720J/m、反射率=92%、L値=95.2、a値=-0.39、b値=2.4、燃焼性はV-0、シルバーはA、ブツはAで、全試験項目とも合格であり、総合判定は合格であった。

30 【0048】比較例1

ポリオルガノ水素シロキサンを配合しなかった以外は実施例1と同様にして試験片を作成し、同一条件で試験を行った。衝撃強度は230J/mで合格であった。反射率=88%で合格、L値=95.2、a値=-0.39、b値=4.5で不合格であった。燃焼性はV-1で合格、シルバーはDで不合格、ブツはCで不合格、総合判定は不合格であった。

【0049】実施例3~8

押出機をスクリュー径30mmの二軸押出機を使用し、表1に示した成形温度、金型温度、組成物の配合比率以外は、実施例1と同様にして試験片を作成し同一条件で試験を行い、結果を表1に示した。

【0050】比較例2~7

押出機をスクリュー径30mmの二軸押出機を使用し、表2に示した成形温度、金型温度、組成物の配合比率以外は、実施例1と同様にして試験片を作成し同一条件で試験を行い、結果を表2に示した。

【0051】実施例9

PC=100重量部、CR60=10重量部、SH1=1重量部、TBA=5重量部、四酸化アンチモン1重量

13

部、PTF2=0.5重量部を、スクリー径30mmの二軸押出機により、実施例1と同様に熔融混練してペレットを得、実施例1と同様な試験片を作成し、同一条件で試験した結果、衝撃強度は680J/mで合格であった。反射率=93%、L値=95.7、a値=-0.49、b値=2.6、燃焼性はV-0、シルバーはA、ブツはAで、全試験項目とも合格であり、総合判定は合格であった。

【0052】比較例8

PC=100重量部、CR60=10重量部、SH5=10重量部、TBA=5重量部、四酸化アンチモン1重量部、PTF3=0.5重量部をスクリー径30mmの二軸押出機により、実施例1と同様に熔融混練してペレットを得、実施例1と同様な試験片を作成し、実施例1

14

と同一条件で試験した結果、衝撃強度は80J/mで合格であった。反射率=85%で不合格、L値=93.

9、a値=-0.42、b値=5.6で不合格、燃焼性はV-1で合格、シルバーはDで不合格、ブツはBで合格、総合判定は不合格であった。

【0053】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、成形時の熱安定性や流動性、難燃性、酸化チタンの分散性、白色性、光線反射性に優れ、さらに機械的強度、表面外観にも優れていることから、幅広い産業分野で好適に使用できる。

【0054】

【表1】

15

16

表1

| 実施例番号 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 押出温度(°C) | 270 | 260 | 250 | 250 | 260 | 220 |
| 成形温度(°C) | 280 | 270 | 260 | 260 | 270 | 240 |
| 金型温度(°C) | 110 | 110 | 80 | 70 | 60 | 60 |
| (組成) | | | | | | |
| PC | 100 | 80 | | | | |
| PBT | | 20 | 100 | | | |
| PPE | | | | 100 | 100 | |
| ABS | | | | | | 100 |
| SEBS | | | | 5 | 5 | |
| KF | 0.01 | | | 5 | | 0.5 |
| SHI | | 0.3 | 3 | | 0.01 | |
| CR90 | 0.5 | | 10 | | 10 | |
| CR60 | | 3 | | 20 | | 10 |
| TBA | 8 | 15 | 15 | 10 | | 15 |
| アンチモン | 3 | 3 | 3 | 3 | | 3 |
| PTF1 | 0.1 | | 0.2 | | 0.05 | |
| PTF2 | | 1 | | 0.01 | | 0.5 |
| 燐化合物 | | | | | 10 | |
| (物性) | | | | | | |
| 衝撃強度 | 620 | 110 | 75 | 120 | 135 | 180 |
| 反射率 | 89 | 90 | 90 | 91 | 90 | 89 |
| L値 | 94.2 | 94.8 | 93.3 | 93.8 | 94.2 | 93.5 |
| a値 | -0.36 | -0.41 | -0.44 | -0.39 | -0.49 | -0.44 |
| b値 | 2.2 | 2.8 | 3.2 | 2.7 | 3.1 | 3.5 |
| 燃焼性 | V-0 | V-0 | V-0 | V-1 | V-0 | V-1 |
| シルバー | A | A | A | A | A | A |
| ブツ | A | A | A | A | A | A |
| 総合判定 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |

【0055】

40【表2】

17

表2

| 比較例番号 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 押出温度(°C) | 270 | 260 | 250 | 250 | 260 | 220 |
| 成形温度(°C) | 280 | 270 | 260 | 260 | 270 | 240 |
| 金型温度(°C) | 110 | 110 | 80 | 70 | 60 | 60 |
| (組成) | | | | | | |
| PC | 100 | 80 | | | | |
| PBT | | 20 | 100 | | | |
| PPE | | | | 100 | 100 | |
| ABS | | | | | | 100 |
| SEBS | | | | 5 | 5 | |
| KF | 0.01 | | | | | 0.5 |
| SH5 | | 0.3 | | | 0.01 | |
| A220 | 0.5 | | 10 | | 10 | |
| KA30 | | 3 | | 20 | | 10 |
| TBA | 8 | 15 | 15 | 10 | | 15 |
| アンチモン | | 3 | 3 | 3 | | 3 |
| PTF1 | | | 0.2 | | 0.05 | |
| PTF3 | | 1 | | 1 | | 0.5 |
| 燐化合物 | | | | | 10 | |
| (物性) | | | | | | |
| 衝撃強度 | 480 | 55 | 45 | 90 | 135 | 110 |
| 反射率 | 88 | 87 | 85 | 84 | 90 | 87 |
| L値 | 93.2 | 94.3 | 93.8 | 94.1 | 94.2 | 93.3 |
| a値 | -0.36 | -0.49 | -0.42 | -0.31 | -0.49 | -0.39 |
| b値 | 3.1 | 4.8 | 6.1 | 5.1 | 4.1 | 4.5 |
| 燃焼性 | V-2 | V-0 | V-0 | V-1 | V-1 | V-1 |
| シルバー | C | C | D | D | C | C |
| ブツ | A | A | B | C | B | C |
| 総合判定 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 |

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 片内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| C08L 9/00 | LBJ | | | |
| | LBM | | | |
| 33/12 | LJA | | | |
| 59/00 | LML | | | |
| | LMP | | | |
| 67/02 | LNZ | | | |

| | |
|---------------|-----|
| 69/00 | LPN |
| 71/12 | LQN |
| | LQP |
| 77/00 | LQR |
| 81/02 | LRG |
| /(C08L 101/00 | |
| 83:05 | |
| 27:18) | |

(FILE 'HOME' ENTERED AT 10:27:20 ON 28 JAN 2003)

FILE 'REGISTRY' ENTERED AT 10:30:04 ON 28 JAN 2003

L1 STRUCTURE UPLOADED
L2 QUE L1
L3 10 S L2
L4 472 S L2 FULL
L5 66 S L4 AND (NA/ELS OR K/ELS)
L6 3 S 118357-36-1/RN OR 121315-21-7/RN OR 133499-92-0/RN
L7 3 S 63316-34-7/RN OR 63316-38-1/RN OR 63316-40-5/RN
L8 3 S 63316-46-1/RN OR 66671-18-9/RN OR 76076-59-0/RN
L9 3 S 51579-72-7/RN OR 51579-73-8/RN OR 59687-68-2/RN
L10 4 S 59687-71-7/RN OR 61852-49-1/RN OR 61852-53-7/RN OR
61852-50-4
L11 16 S L6 OR L7 OR L8 OR L9 OR L10
L12 0 S TIO2/MF
L13 1 S TITANIUM DIOXIDE/CN
L14 2 S 1317-70-0/RN OR 1317-80-2/RN
L15 3 S L13 OR L14

FILE 'CA' ENTERED AT 10:45:25 ON 28 JAN 2003

L16 0 S L11 AND L15
L17 51806 S POLYCARBONATE? OR C08L069?/IC
L18 7 S L17 AND L11
L19 7 S L11 AND POLYCARBONATE?/CV
L20 0 S L19 NOT L18
L21 1192 S L17 AND L15
L22 29 S L21 AND FLAME?
L23 161 S L21 AND C08L069?/IC
L24 145 S L23 NOT L22

L18 ANSWER 5 OF 7 CA COPYRIGHT 2003 ACS

AN 87:69169 CA

TI Nonopaque, flame-resistant **polycarbonate** composition

IN Mark, Victor

PA General Electric Co., USA

SO Ger. Offen., 21 pp.

CODEN: GWXXBX

DT Patent

LA German

IC **C08L069-00**

CC 36-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 2

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|--|------------|-------------------|-----------------|------------|
| PI | DE 2644114 | A1 | 19770512 | DE 1976-2644114 | 19760930 |
| | CA 1048679 | A1 | 19790213 | CA 1974-212994 | 19741105 |
| | AU 500703 | B2 | 19790531 | AU 1976-17636 | 19760910 |
| | NL 7610218 | A | 19770503 | NL 1976-10218 | 19760914 |
| | JP 52054743 | A2 | 19770504 | JP 1976-121769 | 19761008 |
| | BR 7606955 | A | 19770830 | BR 1976-6955 | 19761014 |
| | BR 7606995 | A | 19770830 | BR 1976-6995 | 19761014 |
| | FR 2329719 | A1 | 19770527 | FR 1976-32057 | 19761025 |
| PRAI | US 1975-626933 | | 19751029 | | |
| | US 1973-429163 | | 19731228 | | |
| | CA 1976-212994 | | 19760813 | | |
| AB | Bisphenol A polycarbonate (I) [24936-68-3] is flameproofed to UL-94 stds. V-O, V-I, or V-II by addn. of 0.1-0.5% Na, K, or Ca sulfonate derivs. of aryl sulfides of n 1.54-1.65 to provide compns. with .gtoreq.76% light transmission. Thus, I contg. 0.1% 4-PhSC6H4SO3K [63316-49-4] had light transmission 82%, self-extinguishing time 4.6 s, no dripping, and rating V-O, compared to 86%, 26 s, 13 drops (for 5 samples), and rating flammable, resp., for pure I or I contg. 1% (C6Br5)2O. | | | | |
| ST | fireproofing polycarbonate ; phenylthiobenzenesulfonate fireproofers; sulfide aryl sulfonate fireproofers | | | | |
| IT | Fireproofing agents (benzenesulfonate salt sulfide derivs., for polycarbonates) | | | | |
| IT | Polycarbonates RL: PROC (Process) (fireproofing of, by benzenesulfonate salt sulfide derivs., with retention of transparency) | | | | |
| IT | Fireproofing (of polycarbonates , with retention of transparency) | | | | |
| IT | 63316-44-9 | 63316-45-0 | 63316-46-1 | 63316-47-2 | 63316-48-3 |
| | 63316-49-4 | | | | |
| | RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process) (fireproofing agents, for polycarbonates) | | | | |
| IT | 24936-68-3, uses and miscellaneous | 25971-63-5 | | | |
| | RL: USES (Uses) (fireproofing of, by benzenesulfonate salt sulfide derivs., with retention of transparency) | | | | |

L18 ANSWER 4 OF 7 CA COPYRIGHT 2003 ACS
 AN 87:69170 CA
 TI Nonopaque, flame-resistant **polycarbonate** composition
 IN Mark, Victor
 PA General Electric Co., USA
 SO Ger. Offen., 29 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DT Patent
 LA German
 IC **C08L069-00**
 CC 36-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 3

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|---|------------------------------------|-------------------|-----------------|----------|
| PI | DE 2646120 | A1 | 19770512 | DE 1976-2646120 | 19761013 |
| | CA 1062387 | A1 | 19790911 | CA 1974-213014 | 19741105 |
| | AU 507031 | B2 | 19800131 | AU 1976-17637 | 19760910 |
| | NL 7610220 | A | 19770503 | NL 1976-10220 | 19760914 |
| | FR 2329718 | A2 | 19770527 | FR 1976-31676 | 19761021 |
| | FR 2329718 | B2 | 19820625 | | |
| | JP 52054746 | A2 | 19770504 | JP 1976-128144 | 19761025 |
| | BR 7607307 | A | 19770913 | BR 1976-7307 | 19761027 |
| PRAI | US 1975-626939 | | 19751029 | | |
| | US 1973-429121 | | 19731228 | | |
| | CA 1976-213014 | | 19760813 | | |
| AB | Bisphenol A polycarbonate (I) [24936-68-3] is flameproofed to UL-94 stds. V-O, V-I, or V-II by addn. of 0.1-0.5% Na, K, Ca, or Ba diphenyl sulfone sulfonate deriv. of n 1.54-1.65 to provide compns. with .gtoreq.72% light transmission. Thus, I contg. 0.1% 3-PhSO ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ K [63316-43-8] has light transmission 89%, self-extinguishing time 3.6 s, | | | | |
| no | dripping, and rating V-O, compared to 89%, 24s, 13 drops (for 5 specimens), and rating flammable, resp., for pure I or I contg. 1% (C ₆ Br ₅) ₂ O. | | | | |
| ST | fireproofing polycarbonate ; phenyl sulfone sulfonate fireproofing agent; benzenesulfonate phenylsulfonate fireproofing agent | | | | |
| IT | Polycarbonates RL: PROC (Process) (fireproofing of, by phenyl sulfone sulfonate derivs., with retention of transparency) | | | | |
| IT | Fireproofing (of polycarbonates , with retention of transparency) | | | | |
| IT | Fireproofing agents (phenyl sulfone sulfonate derivs., for polycarbonates) | | | | |
| IT | Polysulfones RL: USES (Uses) (arom. polyether-, sulfonated fireproofing agents, for polycarbonates) | | | | |
| IT | 25667-42-9D, sulfonated, sodium salt | 39616-92-7 | 63316-33-6 | | |
| | 63316-34-7 | 63316-35-8 | 63316-36-9 | 63316-37-0 | |
| | 63316-38-1 | 63316-39-2 | 63316-40-5 | 63316-41-6 | |
| | 63316-42-7 | 63316-43-8 | | | |
| | RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process) (fireproofing agents, for polycarbonates) | | | | |
| IT | 25971-63-5 | 24936-68-3, uses and miscellaneous | | | |
| | RL: PROC (Process) (fireproofing of, by phenyl sulfone sulfonate derivs., with retention of transparency) | | | | |

L18 ANSWER 2 OF 7 CA COPYRIGHT 2003 ACS
 AN 93:96248 CA
 TI Flame-retardant **polycarbonate** composition
 IN Mark, Victor; Webb, Jimmy Lynn; Williams, Joseph Blair
 PA General Electric Co., USA
 SO Ger. Offen., 19 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DT Patent
 LA German
 IC **C08L069-00**; C08K005-42; C08K005-09; C08K005-03
 CC 36-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|--|------------|------------|-------------------|----------------------|
| PI | DE 2948871 | A1 | 19800619 | DE 1979-2948871 | 19791205 |
| | US 4263201 | A | 19810421 | US 1978-967399 | 19781207 |
| | NL 7908811 | A | 19800610 | NL 1979-8811 | 19791206 |
| | JP 55098249 | A2 | 19800726 | JP 1979-157485 | 19791206 |
| | JP 63010190 | B4 | 19880304 | | |
| | AU 7953603 | A1 | 19800612 | AU 1979-53603 | 19791207 |
| | AU 537983 | B2 | 19840726 | | |
| PRAI | US 1978-967399 | | 19781207 | | |
| AB | Fire-resistant compns. are prepd. by mixing bisphenol A polycarbonate with an alkali metal sulfonate, such as PhSO ₃ Na [515-42-4], Na 2-naphthalenesulfonate [532-02-5], K 4-(phenylsulfonyl)benzenesulfonate [66671-15-6], poly(4-styrenesulfonic acid) sodium salt [28038-50-8], or Na 2,4,5-trichlorobenzenesulfonate [53423-65-7], and a halogen compd. such as decabromodiphenyl ether (I) [1163-19-5], 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone [80-07-9] or poly(4-bromostyrene) [24936-50-3]. The fireproofing agents have little effect on the mech. properties of the polycarbonate . Thus, bisphenol A-phosgene copolymer [25971-63-5] contg. 0.1% PhSO ₃ Na and 0.2% I had fire resistance V-0 (UL94) and did not drip during burning tests. | | | | |
| ST | polycarbonate fireproofing haloarene sulfoarene; alkali arenesulfonate fireproofing polycarbonate ; bromoarene fireproofing polycarbonate ; chloroarene fireproofing polycarbonate | | | | |
| IT | Fireproofing agents (alkali metal arenesulfonate-haloarene mixts., for polycarbonates) | | | | |
| IT | Halogen compounds RL: USES (Uses) (fireproofing agents contg., for polycarbonates) | | | | |
| IT | Polycarbonates RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses) (fireproofing agents for, alkali metal arenesulfonate-haloarene mixts. as) | | | | |
| IT | Sulfonic acids, compounds RL: USES (Uses) (arene, alkali metal salts, fireproofing agents contg., for polycarbonates) | | | | |
| IT | 80-07-9 | 515-42-4 | 532-02-5 | 934-54-3 | 1163-19-5 24936-50-3 |
| | 28038-50-8 | 53423-65-7 | 66671-15-6 | 66671-18-9 | 71819-96-0 |
| | 74591-05-2 | | | | |
| | RL: USES (Uses) (fireproofing agents contg., for polycarbonates) | | | | |
| IT | 24936-68-3, uses and miscellaneous 25971-63-5 RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses) | | | | |

(fireproofing agents for, haloarenes and alkali metal arenesulfonates
as)

L24 ANSWER 82 OF 145 CA COPYRIGHT 2003 ACS

AN 126:186927 CA

TI Highly reflective aromatic **polycarbonate** compositions with good mechanical strength and moldings thereof

IN Shimizu, Hisanaga

PA Teijin Chemicals Ltd, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM **C08L069-00**

ICS C08J005-00; C08K003-22; C08K005-02; C08K005-521; C08K009-06;

G02B001-04; G02B005-08; **C08L069-00**; C08L051-08; C08L023-02;

C08L027-18

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|----------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI | JP 09012853 | A2 | 19970114 | JP 1995-159190 | 19950626 |
| | JP 2002012757 | A2 | 20020115 | JP 2001-139856 | 19950626 |
| | JP 2002060615 | A2 | 20020226 | JP 2001-139855 | 19950626 |
| PRAI | JP 1995-159190 | A3 | 19950626 | | |

AB Title compns. comprise (A) 100 parts arom. **polycarbonates** contg. 5-40% TiO₂, (B) 0.5-20 parts unsatd. carboxylic acid ester-C.gtoreq.3 .alpha.-olefin copolymer rubbers and/or polyorganosiloxane/poly[alkyl (meth)acrylate] composite rubbers grafted with .gtoreq.2 vinyl

comonomers,

and optionally (C) 2-20 parts (vs. 100 parts A + B) fireproofing agents and 0-2 parts fibrillable PTFE. Moldings made of the compns. are also claimed. Thus, 100 parts a 90:10 mixt. of Panlite L 1225 and RTC 2

(TiO₂)

was mixed with 3 parts Metablen S 2001 and tri-Me phosphate, extruded, and

injection-molded to obtain test pieces showing impact strength 50 kg-cm/cm, light reflection 93.5%, deflection temp. under load

134.degree.,

and UL-94 flammability rating V-2.

ST impact resistance arom **polycarbonate** rubber blend; reflective **polycarbonate** compn titanium oxide; silicone acrylic composite rubber blend

IT Synthetic rubber, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(Et acrylate-ethylene, impact modifier; in highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech. strength and moldings)

IT **Polycarbonates**, properties

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(arom.; highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech. strength and moldings)

IT Molded plastics, properties

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech. strength and moldings)

IT Fireproofing agents

(in highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech. strength and moldings)

IT Silicone rubber, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(vinyl-grafted interpenetrating networks with acrylic rubber; in
highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech.
strength and moldings)

IT Acrylic rubber
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(vinyl-grafted interpenetrating networks with silicone rubber; in
highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good mech.
strength and moldings)

IT 28774-93-8, Tetrabromobisphenol A **polycarbonate**, sru
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(Fire Guard FG 7000, fireproofing agents; in highly reflective arom.
polycarbonate compns. with good mech. strength and moldings)

IT **13463-67-7**, Titanium oxide, uses
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(fillers; in highly reflective arom. **polycarbonate** compns.
with good mech. strength and moldings)

IT 115-86-6, Triphenylphosphate 9002-84-0, PTFE 27815-51-6,
Tetrabromobisphenol A **polycarbonate** 40039-93-8, Pratherm EP
100 139189-30-3, PX 200
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(fireproofing agents; in highly reflective arom. **polycarbonate**
compns. with good mech. strength and moldings)

IT 24936-68-3, Panlite L 1225, properties 25037-45-0, Bisphenol A-carbonic
acid copolymer
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or
engineered material use); USES (Uses)
(highly reflective arom. **polycarbonate** compns. with good
mech. strength and moldings)

IT 149718-92-3, Metablen S 2001
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(impact modifiers; in highly reflective arom. **polycarbonate**
compns. with good mech. strength and moldings)

IT 9010-86-0, Nisseki Rexlon EEA-A 4250
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(rubber impact modifiers; in highly reflective arom.
polycarbonate compns. with good mech. strength and moldings)

L24 ANSWER 92 OF 145 CA COPYRIGHT 2003 ACS

AN 124:262612 CA

TI **Polycarbonate** resin compositions

IN Sato, Ichiro; Matsumoto, Terubumi; Yoshioka, Masaru; Nukui, Shinji

PA Sumitomo Dow Kk, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM **C08L069-00**

ICS C08K003-22; C08L025-04; C08L051-04

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|---|------|----------|-----------------|----------|
| | ----- | --- | ----- | ----- | ----- |
| PI | JP 08012869 | A2 | 19960116 | JP 1994-173568 | 19940701 |
| PRAI | JP 1994-173568 | | 19940701 | | |
| AB | The title compns. with good impact and heat resistance and high light reflection, useful for liq. cryst. imaging devices, etc., comprise (A) polycarbonates (PC) 100, (B) mixts. of 30:70-80:20 (a) TiO2 fine powder treated with Al and/or Si oxides and (b) styrene resins, and (C) rubber reinforcements 0.1-20 parts. Thus, 30 parts acrylonitrile-styrene copolymer and 70 parts Al2O3-treated CR 60 were melt kneaded at 220.degree. and pelletized to give a pellet, 17 parts of which was blended with 100 parts PC and W 800 (Me methacrylate-styrene graft rubber), extruded at 250.degree., pelletized, dried at 125.degree., and injection molded. | | | | |
| ST | polycarbonate heat impact resistance gloss; aluminum oxide titania modification polycarbonate ; silicon oxide titania modification polycarbonate ; rubber reinforced polycarbonate impact resistance | | | | |
| IT | Heat-resistant materials Impact-resistant materials (polycarbonate compns. contg. Al and/or Si oxide-treated titania, styrene resins, and rubber reinforces with heat and impact resistance and light reflection property) | | | | |
| IT | Polycarbonates , properties RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses) (polycarbonate compns. contg. Al and/or Si oxide-treated titania, styrene resins, and rubber reinforces with heat and impact resistance and light reflection property) | | | | |
| IT | Rubber, synthetic RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (Me methacrylate-styrene, graft, W 800; polycarbonate compns. contg. Al and/or Si oxide-treated titania, styrene resins, and rubber reinforces with heat and impact resistance and light reflection property) | | | | |
| IT | 13463-67-7 , CR 80, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (R 550; polycarbonate compns. contg. Al and/or Si oxide-treated titania, styrene resins, and rubber reinforces with heat and impact resistance and light reflection property) | | | | |
| IT | 1344-28-1, Alumina, uses 7631-86-9, Silica, uses 9003-54-7, Acrylonitrile-styrene copolymer RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (polycarbonate compns. contg. Al and/or Si oxide-treated titania, styrene resins, and rubber reinforces with heat and impact | | | | |

resistance and light reflection property)
IT 107741-20-8, Methyl methacrylate-styrene graft copolymer
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(rubber; **polycarbonate** compns. contg. Al and/or Si
oxide-treated titania, styrene resins, and rubber reinforces with heat
and impact resistance and light reflection property) ,

L24 ANSWER 35 OF 145 CA COPYRIGHT 2003 ACS

AN 133:18320 CA

TI Titanium oxide-containing aromatic **polycarbonate** compositions and their moldings with excellent color tone

IN Shimizu, Hisanaga; Oda, Takashi

PA Teijin Chemicals Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 11 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM **C08L069-00**

ICS C08K003-22; C08K009-06

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|---|------|----------|-----------------|----------|
| PI | JP 2000154313 | A2 | 20000606 | JP 1998-360653 | 19981218 |
| PRAI | JP 1998-264796 | A | 19980918 | | |
| AB | The compns., useful for optical reflectors, contain 100 parts arom. polycarbonates with terminal OH group content .ltoreq.30 mol% and Cl content .ltoreq.200 ppm and 0.1-30 parts TiO ₂ , which is characterized in that the polycarbonates contg. 3% TiO ₂ show redn. in viscosity-av. mol. wt. of <2000 (measurement method given). Thus, a test piece comprising 97% polycarbonate and 3% CR 93 (TiO ₂) treated with KF 99 (methylhydrogensiloxane) showed Izod impact strength 80 kg-cm/cm, color b value 1.2, and whiteness (W) 95.0. | | | | |
| ST | arom polycarbonate reflector white color tone; methylhydrogensiloxane coating titania polycarbonate impact resistance | | | | |
| IT | Impact-resistant materials (arom. polycarbonate compns. contg. siloxane-treated TiO ₂ for moldings with good white color tone) | | | | |
| IT | Molded plastics, properties RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (arom. polycarbonate compns. contg. siloxane-treated TiO ₂ for moldings with good white color tone) | | | | |
| IT | Polycarbonates , properties RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (arom.; arom. polycarbonate compns. contg. siloxane-treated TiO ₂ for moldings with good white color tone) | | | | |
| IT | Polysiloxanes, preparation RL: IMF (Industrial manufacture); MOA (Modifier or additive use); PREP (Preparation); USES (Uses) (reaction products with titanium oxide; arom. polycarbonate compns. contg. siloxane-treated TiO ₂ for moldings with good white color tone) | | | | |
| IT | 13463-67-7DP , CR 93, reaction products with Si compds. 26403-67-8DP, KF 99, reaction products with titanium oxide 31900-57-9DP, Dimethylsilanediol homopolymer, trimethylsilyl-terminated, reaction products with titanium oxide 42557-10-8DP, KF 96-100, reaction products with titanium oxide 49718-23-2DP, Methylhydrogensilanediol homopolymer, trimethylsilyl-terminated, reaction products with titanium oxide 213481-95-9DP, KF 7312J, reaction products with titanium oxide RL: IMF (Industrial manufacture); MOA (Modifier or additive use); PREP | | | | |

(Preparation); USES (Uses)

(arom. **polycarbonate** compns. contg. siloxane-treated TiO2 for moldings with good white color tone)

IT 24936-68-3DP, reaction products with 2-methoxycarbonylphenyl Ph carbonate
25929-04-8DP, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane-diphenyl carbonate
copolymer, reaction products with 2-methoxycarbonylphenyl Ph carbonate
189010-65-9DP, 2-(Methoxycarbonyl)phenyl phenyl carbonate, reaction
products with **polycarbonate**

RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP
(Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP
(Preparation); USES (Uses)

(arom. **polycarbonate** compns. contg. siloxane-treated TiO2 for moldings with good white color tone)

L24 ANSWER 48 OF 145 CA COPYRIGHT 2003 ACS

AN 131:102994 CA

TI Fire-resistant **polycarbonate** resin compositions their use in light-reflecting panels

IN Kawahigashi, Hiroshi; Nodera, Akio

PA Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 11 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM **C08L069-00**

ICS C08K013-02; C08K013-04; **C08L069-00**; C08L083-06; C08L027-18;

C08K003-22; C08K005-42; C08K005-49; C08K005-523; C08K005-353

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|----------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI | JP 11181267 | A2 | 19990706 | JP 1997-357265 | 19971225 |
| PRAI | JP 1997-357265 | | 19971225 | | |

AB Title compns. comprise (A) 100 parts of a **polycarbonate** resin contg. titanium oxide powder in a resin to TiO₂ powder ratio of 70:30 to 90:10, (B) 1-8 parts of an alkylbenzenesulfonic acid-type antistatic agent, (C) 100-3000 ppm of a P-contg. antioxidant, and (D) 0.01-5 parts

of an alkoxy-contg. polysiloxane. The compns. may also contain 0.01-1 part of fibril-forming polytetrafluoroethylene and 0.05-5 parts of a light-scattering agent. Light-reflecting panels manufd. by molding of

the above **polycarbonate** compns. are useful as liq. crystal display backlight-reflecting panels.

ST **polycarbonate** fire resistant light reflection panel; display liq crystal light reflecting panel **polycarbonate** fireproofing

IT Polysiloxanes, uses

RL: DEV (Device component use); MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(BY 16-160; fire-resistant **polycarbonate** resin compns. their use in light-reflecting panels)

IT Antioxidants

Antistatic agents

Fire-resistant materials

(fire-resistant **polycarbonate** resin compns. their use in light-reflecting panels)

IT Fluoropolymers, uses

RL: DEV (Device component use); MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(fire-resistant **polycarbonate** resin compns. their use in light-reflecting panels)

IT **Polycarbonates**, properties

RL: DEV (Device component use); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)

(fire-resistant **polycarbonate** resin compns. their use in light-reflecting panels)

IT Liquid crystal displays

Optical reflectors

(fire-resistant **polycarbonate** resin compns. their use in light-reflecting panels for liq. crystal displays)

IT 603-35-0, Triphenylphosphine, uses

RL: DEV (Device component use); MOA (Modifier or additive use); USES

(Uses)
 (JC 263; fire-resistant **polycarbonate** resin compns. their use
 in light-reflecting panels)

IT 25155-30-0, Sodium dodecylbenzenesulfonate
 RL: DEV (Device component use); MOA (Modifier or additive use); USES
 (Uses)
 (S 412; fire-resistant **polycarbonate** resin compns. their use
 in light-reflecting panels)

IT 7631-86-9, Silica, uses
 RL: DEV (Device component use); MOA (Modifier or additive use); USES
 (Uses)
 (beads; fire-resistant **polycarbonate** resin compns. their use
 in light-reflecting panels)

IT 9002-84-0, Polytetrafluoroethylene **13463-67-7**, Titanium oxide,
 uses 27176-87-0D, Dodecylbenzenesulfonic acid, phosphonium salt
 57583-54-7, ADK Stab PFR 80693-00-1 230978-01-5, IPS 101
 RL: DEV (Device component use); MOA (Modifier or additive use); USES
 (Uses)
 (fire-resistant **polycarbonate** resin compns. their use in
 light-reflecting panels)

IT 24936-68-3, Toughlon FN 1900A, properties 25037-45-0, 'Bisphenol
 A-carbonic acid copolymer
 RL: DEV (Device component use); POF (Polymer in formulation); PRP
 (Properties); USES (Uses)
 (fire-resistant **polycarbonate** resin compns. their use in
 light-reflecting panels)

L24 ANSWER 72 OF 145 CA COPYRIGHT 2003 ACS

AN 127:319663 CA

TI Titanium oxide-containing **polycarbonate** compositions

IN Kawahigashi, Hiroyuki; Hara, Koichi; Sato, Koji; Okamoto, Masaya

PA Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM **C08L069-00**

ICS C08K003-22; C08K005-54; C08K007-16

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

Section cross-reference(s): 38, 73

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|---------------|------|----------|-----------------|----------|
| | ----- | ---- | ----- | ----- | ----- |
| PI | JP 09279001 | A2 | 19971028 | JP 1996-87840 | 19960410 |
| | JP 3185914 | B2 | 20010711 | | |
| PRAI | JP 1996-87840 | | 19960410 | | |

AB Title comps. comprise a **polycarbonate** resin, 10-25 wt.% of titanium oxide, and based on 100 parts of the total of the **polycarbonate** resin and titanium oxide, 0.001-5 parts of a **polycarbonate** stabilizer and 0.01-3 parts of a light-diffusing agent. The comps. are useful in making optical reflectors.

ST **polycarbonate** titanium oxide blend optical reflector

IT Polysiloxanes, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(BY 16-160; titanium oxide-contg. **polycarbonate** comps.)

IT Glass beads

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(EMB 20; titanium oxide-contg. **polycarbonate** comps.)

IT Polysiloxanes, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(Me hydrogen, SH 1107; titanium oxide-contg. **polycarbonate** comps.)

IT **Polycarbonates**, properties

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(titanium oxide-contg. **polycarbonate** comps.)

IT Optical reflectors

(titanium oxide-contg. **polycarbonate** comps. for optical reflectors)

IT 24936-68-3, Bisphenol A-carbonic acid copolymer, sru, properties

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(Toughlon FN 1900A; titanium oxide-contg. **polycarbonate** comps.)

IT 7631-86-9, Silica, uses **13463-67-7**, CR 63, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(titanium oxide-contg. **polycarbonate** comps.)

IT 25037-45-0, Bisphenol A-carbonic acid copolymer

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(titanium oxide-contg. **polycarbonate** comps.)